

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Utilização de catalisadores heterogéneos na conversão de gorduras animais em biodiesel

Catarina de Araújo Marques

Dissertação

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2014

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Utilização de catalisadores heterogéneos na conversão de gorduras animais em biodiesel

Catarina de Araújo Marques

Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de

Doutora Paula Cristina Lima Varela Passarinho (LNEG)

Doutora Ana Cristina Ramos de Oliveira Justino (FCUL)

2014

Agradecimentos

Às minhas orientadoras, a Doutora Cristina Oliveira e a Doutora Paula Passarinho, pela oportunidade da realização deste estágio na Unidade de Bioenergia do LNEG, que desde o início sempre se mostraram disponíveis. O meu obrigado pela orientação ao longo de todo o trabalho laboratorial e escrita da dissertação, pela paciência, dedicação, compreensão, e por todos os conhecimentos que me transmitiram ao longo do trabalho.

A todos os professores do mestrado que fizeram parte do meu percurso académico, pelos conhecimentos transmitidos ao longo do mesmo, e em especial ao Doutor Jorge Maia Alves, por estar sempre disponível e pronto a ajudar.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), pela possibilidade de realizar a tese no âmbito do projeto “BIOFFA – Produção de biocombustíveis por (trans)esterificação e hidrogenação de resíduos com elevado teor de ácidos gordos livres” (FCOMP-01-01240-FEDER-013936).

À Avibom Avícola, S.A., à Empresa de Transformação de Subprodutos Animais, S.A. (ETSA) e à União de Cooperativas Agrícolas do Sul (UCASUL) pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas ao longo do trabalho.

À Dow Chemical Ibérica, S.L. pela cedência de duas das resinas com que trabalhei.

À Graça Gomes e Natércia Santos pelos conselhos e ajuda prestada ao longo do trabalho laboratorial.

A todos os investigadores, estagiários, bolsiros e funcionários da Unidade de Bioenergia do LNEG, por me terem recebido tão bem, em especial aos colegas de gabinete e laboratório, pelo apoio, entreaajuda, motivação e pelos bons momentos que passámos no LNEG.

Aos meus amigos, por estarem sempre presentes, por me ouvirem e pela força que me deram para seguir em frente.

Ao Pedro, pelo constante apoio e motivação nos momentos mais difíceis, pela paciência e compreensão durante a minha ausência e pouca disponibilidade.

E como os últimos são os primeiros, quero agradecer à minha família, em especial aos meus pais e irmão, por tudo, por sempre me terem dado as ferramentas necessárias para enriquecer a minha formação académica, por acreditarem em mim, pelo constante apoio e compreensão.

Abstract

This work aimed at developing an heterogeneous esterification process for the pre-treatment of fat wastes containing high free fatty acids (FFA) content used as raw-materials for biodiesel production.

Firstly, it was evaluated the effect of five cation-exchange resins (Amberlyst 15, Amberlyst 36, Amberlyst 70, Amberlyst BD 20 and Dowex 50WX8) in the process of esterification of four glyceridic waste samples with different free fatty acids content – two animal fat samples (GSA65, IA=65 mg KOH/g; GSA5, IA=5 mg KOH/g), one poultry fat sample (GLA15, IA=15 mg KOH/g) and one olive pomace oil sample (OBA, IA=14 mg KOH/g). The esterification assays were carried out for 23h using a methanol:FFA molar ratio of 40 and a resin amount of 0.56 mol H⁺/mol FFA (T=55°C; 200rpm) and A15 showed to be the best in promoting FFA reduction (from 21.4% to 89.1%). Nevertheless, these conditions were not strong enough to allow obtaining a FFA level suitable for subsequent alkaline transesterification. So, the next step was to optimize the esterification conditions (methanol:FFA molar ratio and catalyst amount) for GLA15 with A15 by means of a central composite design performed for reaction times of 3h and 14h. The optimal conditions found, methanol:FFA molar ration of 60:1 and a resin amount of 1.44 mol H⁺/mol FFA, allowed to obtain, in 24h, a neutralized waste suitable for alkaline transesterification (93% of acidity reduction and production of 7.7% of methyl esters). Towards the remaining fat samples, the acid value reduction was 70%, 91% and 53% for GSA5, GSA65 and OBA with concomitant productions of 2.8%, 40.4% and 7.0% of methyl esters. The reusage of A 15 in assays with GLA15 revealed to be ineffective as there was observed an efficiency loss of 22% after three reaction.

Keywords: animal fat, ion exchange resins, free fatty acids, esterification, biodiesel

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um processo de esterificação heterogénea como pré-tratamento para resíduos glicéricos com elevado teor de ácidos gordos livres (FFA), com vista a rentabilizar a produção de biodiesel a partir de matérias-primas residuais.

Numa primeira fase foi realizado o estudo do efeito de cinco resinas de troca catiónica (Amberlyst 15, Amberlyst 36, Amberlyst 70, Amberlyst BD20 e Dowex 50WX8) no processo de esterificação (razão molar metanol:FFA=40; $Q_{\text{resina}}=0,56 \text{ mol H}^+/\text{mol FFA}$; $t=23\text{h}$; $T=55^\circ\text{C}$; 200 rpm), de quatro resíduos com diferentes teores de FFA – duas gorduras animais (GSA65, IA=65 mg KOH/g; GSA5, IA=5 mg KOH/g), uma gordura de aves (GLA15, IA=15 mg KOH/g) e óleo de bagaço de azeitona (OBA, IA=14 mg KOH/g). Verificou-se que, para todos os resíduos, a resina que permitiu a maior redução do IA foi a A15 (21,4% a 89,1%). No entanto, nas condições testadas, não foi possível obter valores finais de IA que permitissem a posterior transesterificação básica sem perdas de rendimento, pelo que se realizou um estudo de otimização de condições para a esterificação da GLA15 com A15 recorrendo a um desenho composto central com avaliação do teor de FFA e de ésteres formados após 3h e 14h. As condições ótimas de reação (razão molar metanol:FFA=60 e $Q_{\text{resina}}=1,4 \text{ mol H}^+/\text{mol FFA}$), foram então aplicadas num estudo temporal, tendo o melhor resultado sido obtido após 24h de reação, com redução de 93% do IA da GLA15 e produção de 7,7% de ésteres metílicos. Para os restantes resíduos e nas condições ótimas de esterificação da GLA15, observaram-se reduções de IA de 70%, 91% e 53% para a GSA5, a GSA65 e o OBA, respetivamente com produções de 2,8%, 40,4% e 7,0% de ésteres metílicos. A reutilização da A15 com GLA15 revelou-se ineficiente pois a eficácia da resina diminui em 22% após a terceira reutilização.

Palavras-chave: gorduras animais, resinas de troca iónica, ácidos gordos livres, esterificação, biodiesel

Lista de abreviaturas e símbolos

A 15 – Amberlyst 15

A 36 – Amberlyst 36

A 70 – Amberlyst 70

A BD 20 – Amberlyst BD 20

C – Catalisador

CCD – *Central Composite Design* (Desenho composto central)

D – Dowex 50WX8

DVB – Divinilbenzeno

EET – Encefalopatia Espongiforme Transmissível

EN – Norma Europeia

ETSA – Empresa de Transformação de Subprodutos Animais, S.A.

FAAE – *Fatty Acid Alkyl Ester* (Ésteres alquílicos de ácidos gordos)

FAME – *Fatty Acid Methyl Ester* (Ésteres metílicos de ácidos gordos)

FFA – *Free Fatty Acids* (Ácidos gordos livres)

GLA15 – Gordura líquida de aves com índice de acidez inicial 15 mg KOH/g

GSA5 – Gordura sólida animal com índice de acidez inicial 5 mg KOH/g

GSA65 – Gordura sólida animal com índice de acidez inicial 65 mg KOH/g

IA – Índice de acidez

IS – Índice de saponificação

ISO – *International Organization for Standardization*

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MeOH – Metanol

n.d. – Não detetado

NP – Norma Portuguesa

OAU – Óleo alimentar usado

OBA – Óleo de bagaço de azeitona

RM – Razão molar

UCASUL – União de Cooperativas Agrícolas do Sul

Índice

Agradecimentos.....	II
Abstract.....	III
Resumo	IV
Lista de abreviaturas e símbolos.....	V
Índice de tabelas.....	X
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento geral.....	1
1.2 Biodiesel.....	3
1.2.1 Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	4
1.2.2 Processos de produção de biodiesel	7
1.2.2.1 Transesterificação básica	7
1.2.2.2 Transesterificação ácida.....	9
1.2.2.3 Processo sequencial	11
1.2.2.4 Parâmetros operacionais que influenciam o processo	11
a) Tipo de álcool e razão molar álcool:gordura.....	11
b) Tipo e quantidade de catalisador.....	12
c) Temperatura e tempo de reação	14
d) Agitação reacional	15
1.2.3 Propriedades e qualidade do biodiesel (FAME).....	15
2. Materiais e métodos.....	20
2.1 Materiais.....	20
2.1.1 Resíduos glicéricos	20
2.1.2 Resinas	20
2.1.3 Reagentes.....	21
2.1.4 Equipamento.....	21
2.2 Caracterização das matérias-primas.....	21
2.3 Ensaio	22
2.3.1 Efeito do tipo de resina	23

2.3.2	Influência do tempo	23
2.3.3	Otimização do processo de catálise heterogénea para a GLA15	23
2.3.3.1	Desenho composto central 2^2	24
2.3.3.2	Efeito do tempo de reação.....	24
2.3.4	Aplicação do processo otimizado aos vários resíduos estudados	24
2.3.5	Reutilização de resina	25
2.4	Métodos analíticos.....	25
2.4.1	Determinação do teor de humidade e matérias voláteis	25
2.4.2	Determinação do índice de acidez	26
2.4.3	Determinação do índice de saponificação.....	28
2.4.4	Caracterização de uma gordura em ácidos gordos	30
2.4.4.1	Preparação de ésteres metílicos.....	30
2.4.4.2	Análise cromatográfica	31
2.4.5	Determinação do teor de ésteres metílicos totais	32
2.4.5.1	Determinação na fase orgânica	32
2.4.5.2	Determinação na fase aquosa.....	33
2.4.6	Determinação do teor de glicéridos	34
3.	Resultados e Discussão.....	36
3.1	Caracterização das matérias-primas.....	36
3.1.1	Resíduos glicerídicos	36
3.1.2	Resinas	39
3.2	Escolha da resina mais adequada para esterificação de gorduras	41
3.2.1	Efeito do tipo de resina	41
3.2.2	Influência do tempo de reação	42
3.2.3	Otimização do processo de catálise heterogénea para a GLA15	44
3.2.3.1	Desenho composto central 2^2	44
3.2.3.2	Efeito do tempo de reação.....	47
3.2.4	Aplicação do processo otimizado aos vários resíduos estudados	48
3.2.5	Reutilização da resina	50

4. Conclusões e trabalho futuro	52
5. Referências	54
Anexo I – Reagentes químicos	58

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Estrutura química dos ácidos gordos mais comuns em óleos e gorduras (adaptado de Atabani et al., 2012).	6
Tabela 1.2 - Condições de reação e teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) obtido com diferentes matérias-primas através do processo de transesterificação básica.	9
Tabela 1.3 - Condições de reação e teor de FAME obtido com diferentes matérias-primas através do processo de transesterificação ácida.	10
Tabela 1.4 - Condições de reação e teor de FAME obtido com diferentes matérias-primas através do processo combinado de esterificação e transesterificação básica.	11
Tabela 1.5 - Comparação das propriedades do gasóleo e do biodiesel (adaptado de http://www.dieselnets.com/tech/fuel_biodiesel_std.php , 2014).	15
Tabela 1.6 - Parâmetros, limites e métodos respetivos para análise da qualidade de biodiesel (adaptado de http://www.dieselnets.com/tech/fuel_biodiesel_std.php , 2014).	18
Tabela 1.7 – Principais vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como substituto do gasóleo (Atabani et al., 2012; Bozbas, 2008; Demirbas, 2009).	19
Tabela 2.1 - Planeamento dos ensaios relativos ao CCD de níveis +1/-1 e respetiva expansão.	25
Tabela 2.2 – Massa de toma de amostra e volume de etanol usados nas análises da matéria-prima, da fase orgânica e da fase aquosa.	28
Tabela 2.3 - Massa de toma de amostra e volume de etanol usados nas análises da matéria-prima, da fase orgânica e da fase aquosa.	29
Tabela 3.1 – Caracterização dos resíduos glicéricos.	37
Tabela 3.2 - Perfil de ácidos gordos dos resíduos glicéricos (n.d. – não detetado).	38
Tabela 3.3 - Perfil de ácidos gordos de resíduos glicéricos referenciados.	39
Tabela 3.4 – Variação do índice de acidez das matérias-primas ao longo do estudo.	40
Tabela 3.5 – Propriedades das resinas de acordo com informação dos fornecedores (DVB – divinilbenzeno).	41
Tabela 3.6 - Parâmetros analisados nas resinas estudadas.	41
Tabela 3.7 – Índice de acidez final e quantidade de ésteres produzida nos ensaios do CCD para a esterificação ácida da gordura GLA15 após 3h e 14h.	46

Tabela 3.8 – Efeito de cada variável independente e suas interações no processo de esterificação heterogênea de GLA15 em 3h e em 14h (C – catalisador; RM – razão molar; L- efeito linear; Q – efeito quadrático).	46
Tabela 3.9 - Equações polinomiais que definem a dependência dos valores de índice de acidez e de teor de ésteres obtidos da razão molar (MeOH:FFA) e da concentração de catalisador (C – catalisador; RM – razão molar; R2 – coeficiente de regressão).	47
Tabela 3.10– Pontos máximos determinados a partir das equações dos modelos de dependência da esterificação de GLA15 com a razão molar MeOH:FFA e a concentração de catalisador.	48

Índice de figuras

Figura 1.1 - Consumo mundial de petróleo entre 2007 e 2035 (adaptado de Atabani et al., 2012).	1
Figura 1.2 – Previsão da evolução das emissões de CO ₂ no mundo entre 2007 e 2035 (adaptado de Atabani et al., 2012).	2
Figura 1.3 – Vinte maiores produtores de biodiesel a nível mundial em 2011 (adaptado de site da EIA, 2014).	3
Figura 1.4 – Perfil de ácidos gordos de diferentes matérias-primas (adaptado de Atabani et al., 2012).	6
Figura 1.5 - Esquema geral da reação de transesterificação com metanol (adaptado de Borges e Díaz, 2012).	7
Figura 1.6 - Reação de transesterificação básica: (1) Produção da espécie ativa RO ⁻ ; (2) Ataque nucleofílico ao grupo carbonilo do triglicérido; (3) Quebra do intermediário tetraédrico; (4) Regeneração do RO ⁻ (Lam et al., 2010); (B: Catalisador básico; R1, R2, R3: Cadeia carbonada do ácido gordo; R4: Grupo alquílico do álcool).	8
Figura 1.7 - Reação de esterificação (adaptado de Borges e Díaz, 2012).	9
Figura 1.8 - Reação de transesterificação ácida: (1) Protonação do grupo carbonilo pelo catalisador ácido; (2) Ataque nucleofílico do álcool, formando intermediário tetraédrico; (3) Migração do protão e quebra do intermediário. (Lam et al., 2010); (R1, R2, R3: Cadeia carbonada do ácido gordo; R4: Grupo alquílico do álcool).	10
Figura 1.9 - Representação dos dois tipos de estrutura de resinas (gel e macroporosa) em dois estados (seco e inchado) (adaptado de Jeřábek, 2013).	13
Figura 1.10 – Efeito da concentração do catalisador na reação de transesterificação de óleo de girassol a 253°C com uma razão molar MeOH:óleo de 41:1 (adaptado de Demirbas, 2009).	14
Figura 2.1 – Gorduras animais e óleo vegetal estudados ao longo do trabalho (da esquerda para a direita: GLA15, GSA5, GSA65 e OBA).	20
Figura 2.2 – Resinas utilizadas ao longo do trabalho (da esquerda para a direita: Amberlyst 15, Amberlyst 36, Amberlyst 70, Amberlyst BD 20 e Dowex 50WX8).	20
Figura 2.3 – Incubadora (a) e frasco de reação (b) utilizados nos ensaios.	23
Figura 2.4 – Separação de fases observada após centrifugação de uma amostra de GLA15.	23
Figura 2.5 – Separação de fases em ampola de decantação, de uma amostra de GSA65.	24
Figura 2.6 – Montagem da filtração de resina a vácuo (a) e aspecto da resina recuperada (b).	26
Figura 2.7 – Montagem para destilação em refluxo.	30
Figura 2.8 – Montagem onde se realizou a ebulição com refluxo.	32

Figura 3.1 - Efeito do tipo de resina na redução do índice de acidez e na formação de ésteres metílicos por catálise ácida heterogênea de resíduos glicéricos (RM MeOH:FFA = 40; Qresina = 0,56 mol H ⁺ /mol FFA; t=23h; T=55°C; 200 rpm).....	43
Figura 3.2 - Variação do índice de acidez do sistema (IA fase orgânica (●), IA fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (▲)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GLA15 (a) e GSA5 (b) com a resina A 15 (RM MeOH:FFA = 40; Qresina = 0,56 mol H ⁺ /mol FFA; T=55°C; 200 rpm).....	45
Figura 3.3 - Efeito da variação da quantidade de catalisador e da razão molar MeOH:FFA no índice de acidez (a) e na produção de ésteres metílicos (b) em reações de esterificação de GLA15 com A 15 (T=55°C; 200 rpm; t=3h).....	47
Figura 3.4 - Efeito da variação da quantidade de catalisador e da razão molar MeOH:FFA no índice de acidez (a) e na produção de ésteres metílicos (b) em reações de esterificação de GLA15 com A 15 (55°C; 200 rpm; t=14h).	48
Figura 3.5 - Variação do índice de acidez (IA na fase orgânica (●), IA na fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (▲)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GLA15 com A 15 (RM MeOH:FFA =60; Qresina=1,4 mol H ⁺ /mol FFA; T=55°C; 200 rpm).	49
Figura 3.6 - Variação do índice de acidez do sistema (IA na fase orgânica (●), IA na fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (▲)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GSA5 com A 15 (RM MeOH:FFA = 60; Qresina = 1,4 mol H ⁺ /mol FFA; T=55°C; 200 rpm).....	50
Figura 3.7 - Variação do índice de acidez do sistema (IA na fase orgânica (●), IA na fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (▲)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GSA65 com A 15 (RM MeOH:FFA =60; Qresina = 1,4 mol H ⁺ /mol FFA; T = 55°C; 200 rpm).....	50
Figura 3.8 - Comparação da redução de índice de acidez (a) e da produção de ésteres metílicos (b) na reação de esterificação de GLA15 (■) e OBA (■) com A 15, ao longo do tempo (RM MeOH:FFA = 60; Qresina = 1,4 mol H ⁺ /mol FFA; T=55°C; 200 rpm).	51
Figura 3.9 - Redução do índice de acidez (a) e produção de ésteres metílicos (b) ao longo dos ensaios de esterificação de GLA15 com reutilização de resina A 15 (RM MeOH:FFA = 60; Qresina =1,4 mol H ⁺ /mol FFA; t=24h; T=55°C; 200 rpm).....	52

1. Introdução

1.1 Enquadramento geral

Atualmente surgem duas grandes questões quando se pensa no futuro do mercado global de energia: se o mundo tem recursos energéticos suficientes para continuar a alimentar as necessidades da crescente população mundial, e a problemática das alterações climáticas.

O rápido crescimento da população mundial promove, consequentemente, a crescente necessidade de utilização de energia. Estima-se que em 2030 a população mundial atinja os 8,3 mil milhões, o que significa que mais 1,3 mil milhões de pessoas vão necessitar de energia. Segundo a mesma fonte, é esperado que o consumo de energia primária a nível mundial aumente 1,6% por ano de 2011 a 2030, fazendo com que o consumo mundial de energia aumente 36% (BP Energy Outlook 2030, 2013).

Nos últimos 30 anos verificou-se um crescimento constante das necessidades de energia para o sector dos transportes, principalmente derivado do aumento do número de carros no mundo. Desta forma, estima-se que o uso de energia neste sector aumente cerca de 1,8% por ano de 2005 a 2035. O sector dos transportes apresenta-se como o segundo maior consumidor energético, a seguir ao sector industrial, totalizando 30% da energia consumida a nível mundial, dos quais 80% correspondem a transporte rodoviário. Assim, cerca de 60% da procura mundial de petróleo deve-se ao sector dos transportes (figura 1.1) uma vez que 97,6% da energia nele utilizada é proveniente do petróleo (Atabani *et al.*, 2012).

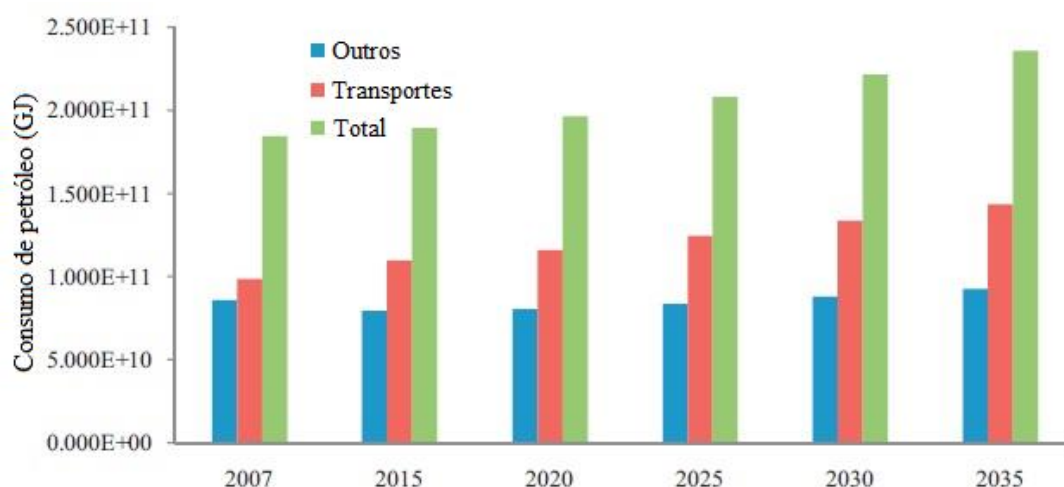
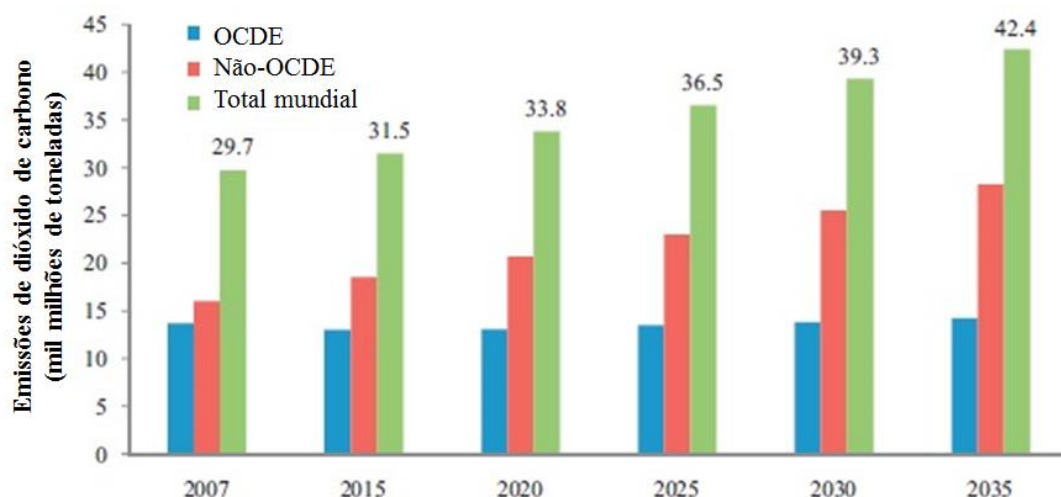


Figura 1.1 - Consumo mundial de petróleo entre 2007 e 2035 (adaptado de Atabani *et al.*, 2012).

Existe alguma especulação relativamente ao pico do petróleo. Algumas fontes indicam que terá ocorrido em 2010, outras no ano de 2013, e outras ainda apontam para 2020 (Atabani *et al.*, 2012). Ainda assim, prevê-se que as reservas de petróleo estejam extintas em menos de 10 décadas (Sharma e Singh, 2009). Além disso, a utilização dos combustíveis fósseis, que são recursos não renováveis, tem um grande impacto negativo no ambiente, uma vez que são produzidos resíduos que provocam danos à sociedade e ao ambiente, nomeadamente no que diz respeito à emissão de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, o principal gás responsável pelo efeito de estufa.

A nível mundial, o sector dos transportes ocupa o segundo lugar no que toca a emissões de dióxido de carbono (Vinot e Coussy, 2008), contabilizando cerca de 22% das emissões mundiais em 2008, sendo o transporte rodoviário responsável por 10% das emissões de gases com efeito de estufa. Na Europa este sector é responsável por mais de um quinto das emissões de gases com efeito de estufa, tendo as mesmas aumentado 20% em 10 anos (Atabani *et al.*, 2012). Na figura 1.2 está representada a tendência esperada para as emissões de dióxido de carbono no mundo.



OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico)

Não-OCDE (Países que não pertencem à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico)

Figura 1.2 – Previsão da evolução das emissões de CO₂ no mundo entre 2007 e 2035 (adaptado de Atabani *et al.*, 2012).

Apesar da maioria das emissões de gases com efeito de estufa derivadas do sector dos transportes serem compostas por dióxido de carbono (95%), também outros gases são emitidos para a atmosfera aquando da utilização de combustíveis fósseis, nomeadamente:

- 1% de metano (CH₄);
- 1% de óxido nitroso (N₂O);
- 3% de derivados halogenados e compostos sintéticos de fluor, tais como clorofluorcarbonetos (CFCs), hidrofluorcarbonetos (HFCs), perfluorcarbonetos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF₆).

São também emitidos ozono (O₃), monóxido de carbono (CO) e aerossóis, que não são contabilizados como gases com efeito de estufa mas que se acredita terem efeito indireto. Estes gases provocam ainda poluição atmosférica e formação de chuvas ácidas (Atabani *et al.*, 2012).

O aumento da população e, consequentemente, da procura de energia, a eminente extinção dos combustíveis fósseis e as crescentes preocupações com o ambiente, provocaram um aumento da procura de energias renováveis limpas capazes de suprir as necessidades energéticas mundiais. No caso do sector dos transportes, têm recentemente sido estudadas várias alternativas à utilização de combustíveis fósseis, como os veículos elétricos, os veículos movidos a hidrogénio e os movidos a biocombustíveis, apresentando-se estes últimos como a alternativa mais promissora a curto prazo e muito importante para a definição de um futuro *mix* energético.

Desta forma, têm sido publicadas diretivas com estratégias para promover a utilização dos biocombustíveis no sector dos transportes, bem como estabelecer metas para a redução de emissões de gases com efeito de estufa. A Diretiva 2003/30/CE de 8 de Maio de 2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, é referente à promoção da utilização de biocombustíveis e outros combustíveis renováveis no sector dos transportes. Esta diretiva estipulou que até ao fim do ano de 2010 teriam de ser incorporados 5,75% de biocombustíveis no mercado, valor calculado tendo em conta o teor energético dos combustíveis utilizados nos transportes (gasolina e diesel) (Diretiva 2003/30/CE, 2003).

Em Março de 2007, o Conselho Europeu reafirmou o compromisso da Comunidade para com o desenvolvimento à escala comunitária da energia proveniente de fontes renováveis para além de 2010, adotando uma Estratégia Europeia para a Energia e Alterações Climáticas. Foi definido o objetivo de reduzir até 2020, no mínimo, 20% das emissões de gases com efeito de estufa, em relação ao ano de 1990, e ainda o objetivo obrigatório da introdução de 20% de energias renováveis até 2020, dos quais 10% correspondentes a biocombustíveis (Carvalho, 2008).

Mais tarde foi aprovada a Diretiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, a 23 de Abril de 2009, cujos principais objetivos foram definir, para o sector dos transportes, uma quota de 10% de energia com origem renovável, e não apenas de biocombustíveis como anteriormente referido, e garantir a sustentabilidade dos biocombustíveis, através da redução das emissões de gases com efeito de estufa, promovendo a recuperação de terrenos degradados para a produção de biocombustíveis com origem vegetal e a utilização de biocombustíveis de segunda e terceira geração (Diretiva 2009/28/CE, 2009).

Existem vários biocombustíveis que podem ser usados no sector dos transportes, entre eles o biodiesel, o bioetanol, o biogás, o biometanol, o bioéter dimetilico, o bioéter etil-ter-butílico (bio-ETBE), o bioéter metil-ter-butílico (bio-MTBE), biocombustíveis sintéticos, o biohidrogénio e o óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas (Diretiva 2003/30/CE, 2003). Neste sector, os biocombustíveis mais utilizados mundialmente são o etanol, como substituto da gasolina, e o biodiesel, considerado a melhor opção de substituição do gasóleo uma vez que pode ser utilizado em motores de ignição por compressão sem necessidade de muitas modificações (Leung *et al.*, 2010). Mundialmente, a produção anual de biodiesel aumentou de 15 mil barris por dia em 2000 para 404 mil barris por dia em 2011 (figura 1.3) (site da EIA, 2014).

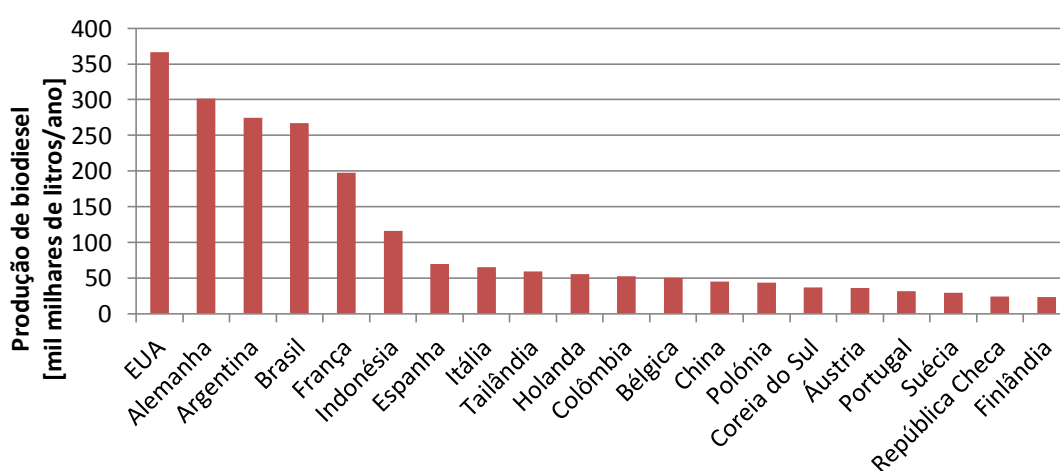


Figura 1.3 – Vinte maiores produtores de biodiesel a nível mundial em 2011 (adaptado de site da EIA, 2014).

1.2 Biodiesel

O biodiesel é um combustível líquido, de origem renovável, biodegradável, que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleos de origem microbiana (microalgas, leveduras e bactérias) (Abbaszaadeh *et al.*, 2012). As suas propriedades, no que diz respeito à combustão, são semelhantes às do gasóleo, embora não provoque emissões de enxofre, o que o torna um combustível mais limpo. Esta designação, refere-se a um biocombustível constituído por ésteres alquílicos de ácidos gordos e geralmente obtido por transesterificação de triglicéridos ou por esterificação de ácidos gordos livres (Helwani *et al.*, 2009).

Pode afirmar-se de certo modo que a história do biodiesel começou em 1900 quando Rudolf Diesel, que havia patenteado o primeiro motor a gasóleo em 1892, mostrou em Paris um motor a gasóleo utilizando óleo de amendoim como combustível. Inicialmente, Rudolf Diesel tinha a intenção de utilizar nos motores a gasóleo, combustíveis de origem fóssil e de origem vegetal. No entanto, a abundância e o baixo preço do petróleo ao longo do século passado fez com que os combustíveis de origem vegetal fossem esquecidos. Na época, Diesel afirmou que “o uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje mas estes óleos podem tornar-se, com o decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e o carvão nos tempos de hoje”, situação que se verifica atualmente (Drapcho *et al.*, 2008).

A verdadeira exploração do biodiesel só começou nos anos 80, impulsionada pelo renovado interesse em fontes renováveis de energia cujo objetivo englobava a redução de emissão de gases com efeito de estufa e a diminuição do consumo de combustíveis fósseis (Atabani *et al.*, 2012). Nesta altura, os óleos vegetais voltaram a estar em estudo, tendo sido verificado não ser viável a sua utilização direta em motores a gasóleo, devido à sua elevada viscosidade e baixa volatilidade, que a longo prazo provocava diversos problemas nos motores (Sharma e Singh, 2009).

Assim, passaram a ser estudados ao longo do tempo vários processos térmicos e químicos, com o objetivo de melhorar as propriedades dos óleos vegetais, bem como de outras matérias-primas semelhantes, tornando-as adequadas à sua utilização como combustível (Sharma e Singh, 2009).

É neste âmbito que se insere a produção de ésteres alquílicos de ácidos gordos.

Para ser considerado como um combustível alternativo, o biodiesel deve ser tecnicamente viável, economicamente competitivo e ambientalmente favorável. A sua utilização melhora os níveis de emissão de alguns gases poluentes, mas para quantificar o efeito geral da utilização do biodiesel é importante ter em consideração diversos fatores, como a matéria-prima utilizada, o processo de produção e a tecnologia do veículo, entre outros. (Demirbas, 2007).

1.2.1 Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel

As matérias-primas que têm sido mais utilizadas para a produção de biodiesel são: (1) óleos vegetais alimentares; (2) óleos vegetais não alimentares; (3) óleos alimentares usados (OAU); (4) gorduras animais; (5) microrganismos (Kumar *et al.*, 2013). Nos processos que utilizam óleos vegetais alimentares para a produção de biodiesel a matéria-prima representa cerca de 75% do custo de produção do biocombustível, pelo que a escolha de matérias-primas de menor custo é essencial para reduzir o custo de produção, tendo também em atenção que o potencial para produção em larga escala deve ser elevado (Atabani *et al.*, 2012; Pinto *et al.*, 2005). Para além disso, de acordo com as diretivas em vigor, é também importante fazer uma análise do ciclo de vida do biocombustível, tendo em conta parâmetros como a disponibilidade de terreno, o tipo de cultivo, a emissão de gases com efeito de estufa, os efeitos na qualidade do ar, a utilização de pesticidas, a fertilidade e erosão do solo, a perda de biodiversidade, a necessidade e disponibilidade de água, as necessidades energéticas do processo, o balanço energético do combustível final, os custos de transporte e armazenamento, o valor económico dos subprodutos e a criação e manutenção de emprego (Atabani *et al.*, 2012).

O biodiesel pode ser classificado como biodiesel de primeira, segunda ou terceira geração, quanto à matéria-prima que lhe dá origem. O biodiesel de primeira geração é produzido a partir de óleos vegetais alimentares. Por outro lado, o biodiesel de segunda geração é produzido a partir de óleos vegetais não alimentares, óleos alimentares usados e gorduras animais e o de terceira geração a partir de microrganismos (Ahmad *et al.*, 2011).

As matérias-primas de primeira geração apresentam algumas vantagens comparativamente com as outras fontes, nomeadamente o facto de serem provenientes de plantações já bem estabelecidas mundialmente e de o seu óleo ser de boa qualidade, permitindo um método de conversão mais simples (Janaun e Ellis, 2010). Desta forma, óleos como o de colza (84%), o de girassol (13%), o de palma (1%), e os de soja, coco, amendoim, milho e sésamo entre outros (2%), são responsáveis por mais de 95% do biodiesel produzido mundialmente (Atabani *et al.*, 2012). No entanto, a utilização de culturas alimentares para a produção de biodiesel apresenta problemas de competição pelos mesmos terrenos aráveis, provocando a subida dos preços das matérias-primas e consequente distorção do mercado das oleaginosas, o que afeta a viabilidade económica da sua utilização, para além de que as culturas existentes não são suficientes para colmatar as necessidades alimentares e de produção de biodiesel (Atabani *et al.*, 2012; Janaun e Ellis, 2010; Zah e Ruddy, 2009).

De entre os óleos vegetais não alimentares utilizados na produção de biodiesel encontram-se os óleos de jatropha, de algodão, de karanja, de jojoba, de sementes de tabaco e de plantas halófitas (Kumar *et al.*, 2013). Em alternativa às matérias-primas de primeira geração, e de maneira a reduzir a dependência das mesmas, o biodiesel pode também ser produzido a partir de matérias-primas residuais. Estas matérias-primas apresentam diversas vantagens, nomeadamente pelo facto de

existirem em grande quantidade por todo o mundo, não competirem com as culturas alimentares, e apresentarem um custo muito mais baixo (Atabani *et al.*, 2012). Como referido anteriormente, neste caso utilizam-se óleos alimentares usados e gorduras animais (sebo, gordura de frango, banha e subprodutos de óleo de peixe) para produzir o biodiesel permitindo valorizar estes resíduos, não sendo necessária a sua eliminação (Kumar *et al.*, 2013; Atabani *et al.*, 2012). Relativamente aos óleos alimentares usados, e devido ao facto das fontes se encontrarem espalhadas, colocam-se alguns problemas quanto à infraestrutura de recolha e logística dos mesmos e à falta de controlo de qualidade. No caso das gorduras animais, o mesmo não se verifica, pois estas são tratadas em locais certificados para tal, como sejam os matadouros (Janaun e Ellis, 2010).

Em Portugal, o regulamento CE nº 1069/2009 define as regras sanitárias que dizem respeito a subprodutos animais e produtos derivados não destinados ao consumo humano, com o objetivo de garantir a saúde pública e segurança da cadeia alimentar. Neste regulamento são definidas três categorias de subprodutos animais:

(1) matérias de categoria 1 - englobam por exemplo corpos ou partes de animais suspeitos de estarem infetados ou que estejam infetados com encefalopatia espongiforme transmissível (EET), animais de companhia, de circo ou de jardins zoológicos, subprodutos animais que contenham resíduos de outras substâncias e contaminantes do ambiente, e misturas de matérias de categoria 1 com matérias de categoria 2 e/ou 3;

(2) matérias de categoria 2 - incluem por exemplo chorume, guano não mineralizado e conteúdo do aparelho digestivo, produtos de origem animal dados como não aptos para consumo humano, produtos de origem animal, com exceção de matérias de categoria 1, importados ou introduzidos de um país que não cumpra a legislação veterinária comunitária, animais e partes de animais mortos mas não abatidos ou mortos para consumo humano e misturas de matérias de categoria 2 e 3;

(3) matérias de categoria 3 - incluem por exemplo carcaças e partes de animais para consumo humano mas que, por motivos comerciais, não se destinem ao consumo humano, subprodutos animais resultantes do fabrico de produtos destinados ao consumo humano, subprodutos definidos como impróprios para consumo humano, sangue, couros, peles, cascos, penas, lã, chifres, pelos, peles com pelo e tecido adiposo de animais que não revelem quaisquer sinais de doença transmissível.

O uso de matérias-primas residuais de baixo custo está, no entanto, muitas vezes associado a uma necessidade de processamento de elevados teores em ácidos gordos livres. Nestes casos poderá ser aplicado um pré-tratamento à matéria-prima como por exemplo através da adição de glicerol na presença de um catalisador para produzir triglicéridos, e que é um processo lento e que requer temperaturas muito elevadas, ou da esterificação por catálise ácida, que se apresenta como o método mais eficaz, tendo uma dupla funcionalidade, pois transforma os ácidos gordos livres diretamente em ésteres (Leung *et al.*, 2010).

A terceira geração de matérias-primas, é uma geração mais recente, e diz respeito à utilização de microrganismos produtores de lípidos, nomeadamente microalgas. As microalgas são microrganismos fotossintéticos que convertem a luz solar, água e dióxido de carbono em biomassa algal. São uma matéria-prima com muito potencial, uma vez que a sua taxa de crescimento é muito superior à das culturas convencionais, são mais fáceis de cultivar em biorreatores, pelo que não ocupam terrenos aráveis nem competem com as culturas alimentares. Para já, o maior obstáculo à sua utilização em larga escala prende-se com o elevado custo de produção (Atabani *et al.*, 2012; Janaun e Ellis, 2010).

Todas as matérias-primas acima referidas, seja em forma sólida (gordura) ou líquida (óleo), são insolúveis em água (hidrófobas) e maioritariamente constituídas por triglicéridos, moléculas compostas de uma mole de glicerol e três moles de ácidos gordos (ácidos monocarboxílicos de cadeia linear saturados ou insaturados). Nestas matérias-primas podem também estar presentes pequenas porções de diglicéridos, monoglicéridos e ácidos gordos livres, não ligados à estrutura do glicerol. Diferentes fontes de matéria-prima possuem diferentes composições em ácidos gordos (figura 1.4) (Singh e Singh, 2010; Atadashi *et al.*, 2010).

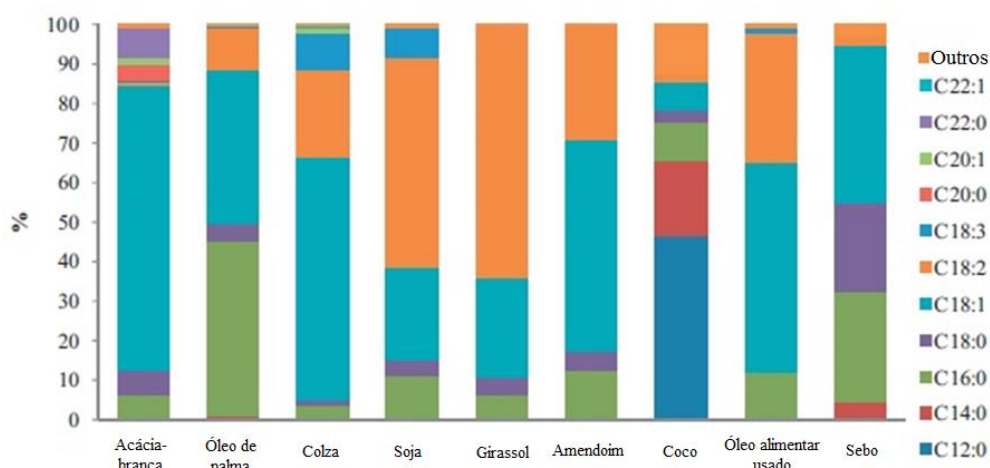


Figura 1.4 – Perfil de ácidos gordos de diferentes matérias-primas (adaptado de Atabani *et al.*, 2012).

Os ácidos gordos variam no comprimento da sua cadeia carbonada e no grau de insaturação. Como é possível verificar pela tabela 1.1, onde são apresentados os ácidos gordos mais comuns em óleos e gorduras, a sua estrutura é indicada na forma x:y, em que x diz respeito ao número de carbonos, que geralmente varia entre 14 e 22, e y corresponde ao número de duplas ligações, podendo variar entre 0 e 3. As ligações duplas definem o grau de insaturação do ácido gordo e a sua presença é responsável por algumas das propriedades da matéria-prima. (Singh e Singh, 2010; Misra e Murthy, 2010).

Tabela 1.1 - Estrutura química dos ácidos gordos mais comuns em óleos e gorduras (adaptado de Atabani *et al.*, 2012).

Ácido gordo	Estrutura	Nome sistemático	Estrutura química
Láurico	12:0	Dodecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	14:0	Tetradecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico	16:0	Hexadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Esteárico	18:0	Octadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleico	18:1	Cis-9-octadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleico	18:2	9,-cis-12-octadecadienóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolénico	18:3	Cis-9-cis-12-cis-15-octadecatrienóico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Araquídico	20:0	Eicosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Beénico	22:0	Docosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erúcico	22:1	13-docosenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Lignocérico	24:0	Tetracosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$

Matérias-primas ricas em ácidos gordos saturados, como é o caso das gorduras animais são, em geral, sólidas à temperatura ambiente, e dão origem a um biodiesel com maior índice de cetano e maior ponto de turvação e provocam entupimentos por excesso de depósito de carbono nos motores, ao passo que matérias-primas ricas em ácidos gordos insaturados produzem um biodiesel que oxida facilmente e possui um menor índice de cetano. De um modo geral, o índice de cetano, o poder calorífico, o ponto de fusão e a viscosidade aumentam com o aumento da cadeia de carbono e diminuem com o aumento de insaturação (Pinto *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2013). As matérias-primas ricas em ácidos gordos monoinsaturados são as mais adequadas para a produção de biodiesel, uma vez que apresentam menor ponto de fusão que as que contêm elevado teor de ácidos gordos saturados e por sofrerem menos oxidação, comparativamente com as matérias-primas polinsaturadas.

1.2.2 Processos de produção de biodiesel

A produção de biodiesel (ésteres alquílicos de ácidos gordos) é, em geral, resultado de um processo químico de transesterificação que pode ser catalítico ou não catalítico, sendo o primeiro o mais comumente utilizado, nomeadamente com recurso a catálise básica ou ácida (Abbaszaadeh *et al.*, 2012; Atabani *et al.*, 2012).

A transesterificação catalítica (figura 1.5) consiste num processo de três reações consecutivas e reversíveis que converte, na presença de um catalisador e de um álcool, os triglicéridos presentes em óleos ou gorduras numa mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos (FAAE), obtendo-se glicerol como subproduto. Num primeiro passo é feita a conversão dos triglicéridos em diglicéridos, seguida da conversão dos diglicéridos em monoglicéridos e, por fim, dos monoglicéridos em glicerol, formando-se paralelamente uma mol de éster em cada passo, e sendo consumidas 3 mol de álcool por cada mol de triglicérido convertido (Abbaszaadeh *et al.*, 2012). No entanto, como a reação é reversível, é necessária a utilização de excesso de álcool para garantir o rendimento máximo da mesma. De referir ainda que a presença de um catalisador é determinante no rendimento do processo, para além de que promove a aceleração do mesmo (Ma e Hanna, 1999).



Figura 1.5 - Esquema geral da reação de transesterificação com metanol (adaptado de Borges e Díaz, 2012).

Os teores em FFA e água são características da matéria-prima a ter em conta na definição de qual o processo de produção de biodiesel mais adequado a aplicar. A presença de água faz com que ocorra uma reação paralela de hidrólise dos glicéridos formando ácidos gordos livres e, no caso de utilização de um catalisador básico, os ácidos gordos livres reagem com este formando sabões que, para além de consumirem catalisador e diminuírem o rendimento da reação, dificultam os processos de separação de fases e de purificação do produto (Abbaszaadeh *et al.*, 2012; Lam *et al.*, 2010).

O valor do índice de acidez indica o teor de ácidos gordos livres, sendo que um maior índice de acidez revela uma matéria-prima com maior teor de ácidos gordos livres. Alguns autores defendem a necessidade de definir um limite máximo de FFA quando se pretende aplicar o processo direto de transesterificação básica. Segundo Sharma e Singh (2009), por exemplo, o valor do teor de ácidos gordos livres deve ser inferior a 3% para evitar perdas de rendimento superiores a 25%.

O teor de água, à semelhança do teor de FFA, é também um parâmetro do qual depende o sucesso da reação de transesterificação, sendo por isso aconselhado que a matéria-prima não tenha mais de 0,1% de água (Sharma *et al.*, 2008; Demirbas, 2009; Atadashi *et al.*, 2010). Consequentemente, tem sido sugerido o aquecimento prévio da matéria-prima a 110°C durante 1h (Sharma e Singh, 2009).

1.2.2.1 Transesterificação básica

O processo de transesterificação mais utilizado para a produção de biodiesel é a transesterificação básica, apresentando um elevado rendimento em biodiesel com um tempo reduzido de reação, chegando a ser 4000 vezes mais rápida que a reação de transesterificação ácida (Lam *et al.*, 2010).

Numa primeira fase o catalisador básico reage com o álcool e é formado um alcóxido (espécie reativa RO⁻) ficando o catalisador protonado (1). Num segundo passo, ocorre o ataque nucleofílico a um dos grupos carbonilo da molécula de triglicérido pelo alcóxido, formando um intermediário tetraédrico (2) que sofre quebra, formando um éster e um anião diglicérido (3). Por fim, ocorre desprotonação do catalisador, formando um diglicérido e regenerando a espécie reativa RO⁻ para iniciar outro ciclo

catalítico (4). A sequência repete-se para o diglicérido e o monoglicérido gerados sequencialmente, formando-se ésteres e glicerol (figura 1.6) (Helwani *et al.*, 2009; Lam *et al.*, 2010).

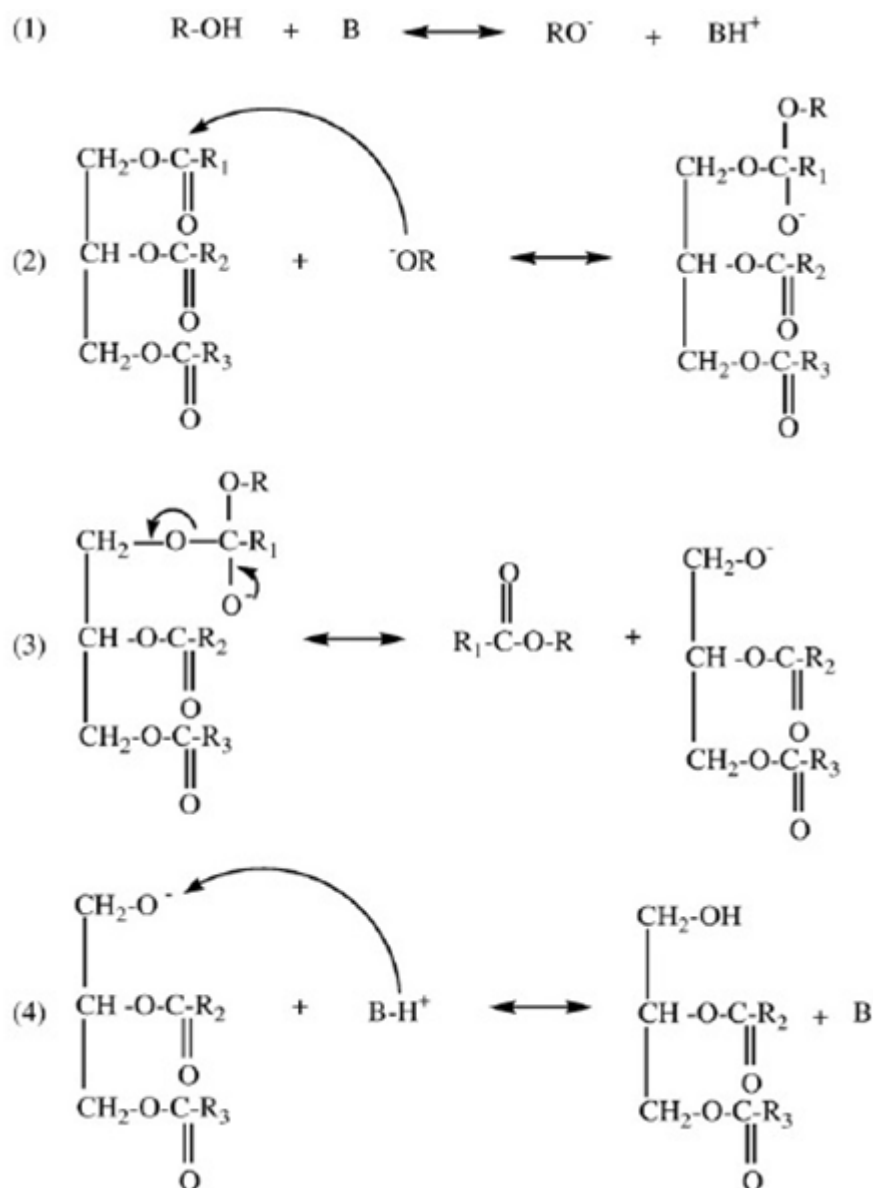


Figura 1.6 - Reação de transesterificação básica: (1) Produção da espécie ativa RO^- ; (2) Ataque nucleofílico ao grupo carbonilo do triglicérido; (3) Quebra do intermediário tetraédrico; (4) Regeneração do RO^- (Lam *et al.*, 2010); (B: Catalisador básico; R_1 , R_2 , R_3 : Cadeia carbonada do ácido gordo; R_4 : Grupo alquílico do álcool).

Para a realização deste processo, a matéria-prima deve conter, tal como já referido, um baixo teor de ácidos gordos livres (FFA) e água, cujos valores aconselháveis não devem ser superiores a 1% (equivalente a um índice de acidez de 2 mg KOH/g) e 0,1%, respetivamente (Montefrio *et al.*, 2010; Demirbas, 2009).

Na tabela 1.2 são apresentados exemplos de condições de reação de transesterificação básica para diferentes matérias-primas.

Tabela 1.2 - Condições de reação e teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) obtido com diferentes matérias-primas através do processo de transesterificação básica.

Matéria-prima	Razão molar MeOH:gordura	Catalisador	Catalisador [% (m/m)]	Temperatura [°C]	Tempo	FAME [%]	Autores
Óleo de colza	6:1	KOH	1	65	120 min	95-96	Leung et al. (2010)
Óleo alimentar usado	7:1	NaOH	1,1	60	20 min	94,6	Leung et al. (2010)
Gordura ovina	22:1	KOH/MgO	4	65	20 min	> 98	Borges e Díaz (2012)
Óleo de girassol	6:1	CaO	1	80	5,5 h	91	Borges e Díaz (2012)

1.2.2.2 Transesterificação ácida

O processo de transesterificação ácida é geralmente catalisado por ácidos fortes (ácidos de Brønsted) nomeadamente ácido sulfônico ou ácido sulfúrico, que permitem elevados rendimentos de produção de biodiesel (Demirbas, 2009). A grande vantagem deste processo relativamente à transesterificação básica, é o de permitir a utilização de matérias-primas de baixo custo e com elevado teor de ácidos gordos livres, pois pode ocorrer esterificação e transesterificação simultaneamente. No entanto, este processo não é muito aplicado em escala industrial pois é um processo, muito moroso, que requer elevada temperatura de reação, razão molar e concentração de catalisador (Lam *et al.*, 2010). A sua principal aplicação é como pré-tratamento para reduzir o elevado teor de FFA da matéria-prima por esterificação, antes de passar pelo processo de transesterificação básica.

O processo de esterificação (figura 1.7) consiste na reação entre um ácido gordo e um álcool, na presença de um catalisador ácido, formando-se, como produto principal, um éster e água (Lam *et al.*, 2010).

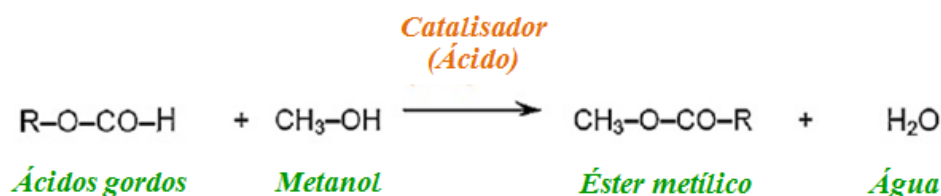


Figura 1.7 - Reação de esterificação (adaptado de Borges e Díaz, 2012).

O mecanismo da transesterificação ácida pode ser descrito em três fases (figura 1.8). Inicialmente, o grupo carbonilo da molécula de triglicérido é protonado pelo catalisador ácido (1). O grupo carbonilo ativado sofre então um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, formando um intermediário tetraédrico (2). Por fim, ocorre a migração do protão que promove a quebra do intermediário tetraédrico, de onde resultam um éster e uma molécula de diglicérido (3). A transferência do protão regenera o catalisador ácido. Esta sequência é repetida duas vezes, primeiro para o diglicérido e depois para o monoglicérido, produzindo três ésteres e glicerol (Helwani *et al.*, 2009; Lam *et al.*, 2010).

A principal diferença entre a transesterificação via catálise ácida e básica é a troca de protões. Na catálise ácida, o ácido doa um eletrão ao grupo carbonilo, criando, assim, uma espécie ativa para o grupo, ao passo que na catálise básica, a base remove o protão a partir do álcool, o que o torna mais reativo (Lam *et al.*, 2010).

Em seguida (tabela 1.3) apresentam-se exemplos de condições de reação de transesterificação ácida para diferentes matérias-primas.

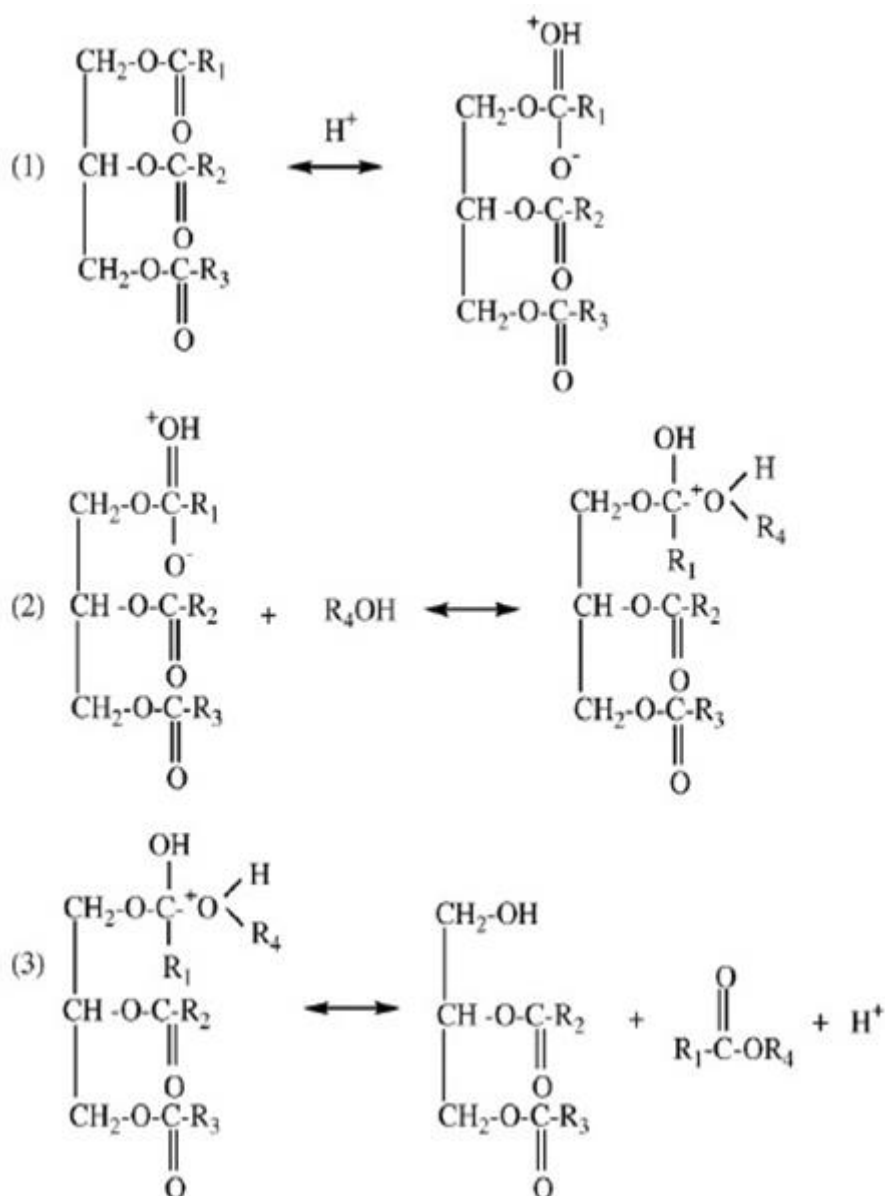


Figura 1.8 - Reação de transesterificação ácida: (1) Protonação do grupo carbonilo pelo catalisador ácido; (2) Ataque nucleofílico do álcool, formando intermediário tetraédrico; (3) Migração do próton e quebra do intermediário. (Lam et al., 2010); (R_1 , R_2 , R_3 : Cadeia carbonada do ácido gordo; R_4 : Grupo alquílico do álcool).

Tabela 1.3 - Condições de reação e teor de FAME obtido com diferentes matérias-primas através do processo de transesterificação ácida.

Matéria-prima	Razão molar MeOH:gordura	Catalisador	Catalisador [% (m/m)]	Temperatura [°C]	Tempo	FAME [%]	Autores
Sebo	30:1	H_2SO_4	2,5	60	1440 min	98,28	Leung et al. (2010)
Gordura de aves	30:1	H_2SO_4	1,25	50	1440 min	99,72	Leung et al. (2010)
Óleo vegetal	16:1	Complexos de cianeto Fe-Zn	3	160	8 h	98	Borges e Díaz (2012)
Óleo de semente de algodão	16,8:1	Catalisador ácido à base de carbono	0,2	220	4,5 h	94,8	Borges e Díaz (2012)

1.2.2.3 Processo sequencial

A utilização de matérias-primas, como óleos não alimentares, óleos alimentares usados e gorduras animais, apresentam cada vez mais interesse para a indústria do biodiesel, uma vez que são de baixo custo e, consequentemente, têm potencial para reduzir os custos associados à produção. Para além disso, a sua utilização na produção de biodiesel funciona como uma valorização. No entanto, com a utilização deste tipo de matérias-primas surgem alguns problemas, uma vez que estas possuem muitas vezes elevado teor de ácidos gordos livres e água, não sendo possível a aplicação do processo mais comum de produção de biodiesel, o processo direto de transesterificação básica (secção 1.2.2.1).

De modo a evitar a ocorrência de reações de saponificação e hidrólise é necessário que a matéria-prima passe pelo processo de esterificação. No entanto, a aplicação do processo direto de esterificação/transesterificação ácida requer muito tempo de reação, uma vez que é um processo lento, o que aumentaria o custo de produção do biodiesel (secção 1.2.2.2). Desta forma, o processo alternativo mais eficiente para a produção de biodiesel a partir destas matérias-primas é o processo combinado de esterificação dos ácidos gordos livres, seguida de transesterificação básica dos triglicéridos.

Na tabela 1.4 são apresentados alguns exemplos, recolhidos na bibliografia, de matérias-primas que foram sujeitas ao processo combinado de esterificação e transesterificação básica.

Tabela 1.4 - Condições de reação e teor de FAME obtido com diferentes matérias-primas através do processo combinado de esterificação e transesterificação básica.

Matéria-prima	Razão molar	Catalisador	Catalisador	Temperatura [°C]	Tempo	FAME [%]	Autores
Óleo alimentar usado	Ácida: 10:1 MeOH:FFA Básica: 6:1 MeOH:gordura	Fe ₂ SO ₄ KOH	2 % (m/m) 1 % (m/m)	95 65	4h 1h	97,02	Wang <i>et al.</i> (2007)
<i>Nicotiana tabacum</i> L. (tabaco)	Ácida: 18:1 MeOH:FFA Básica: 6:1 MeOH:gordura	H ₂ SO ₄ KOH	2 % (m/m) 1 % (m/m)	60 60	25 min 30 min	91	Veljkovic <i>et al.</i> (2006)
<i>Madhuca indica</i>	Ácida: 0,32 v/v Básica: 0,25 v/v	H ₂ SO ₄ KOH	1,24 % (m/v) 0,7 % (m/v)	60 -	1,26h 1h	98	Ghadge e Raheman (2006)
<i>Karanja</i>	Ácida: 8:1 MeOH:FFA Básica: 9:1 MeOH:gordura	H ₂ SO ₄ NaOH/KOH	0,5 % (v/v) 0,5 % (m/m)	45 45	30 min 30 min	89,5	Sharma e Singh (2008)

1.2.2.4 Parâmetros operacionais que influenciam o processo

As reações de transesterificação e esterificação são influenciadas por vários parâmetros operacionais, nomeadamente a razão molar álcool:gordura, o tipo de álcool, o tipo e quantidade de catalisador, a temperatura de reação, o tempo de reação e a velocidade de agitação no reator.

a) Tipo de álcool e razão molar álcool:gordura

Nas reações de transesterificação e esterificação os álcoois utilizados podem ser compostos alifáticos monohídricos primários e secundários, com 1 a 8 átomos de carbono, sendo os principais o metanol, o etanol, o propanol e o butanol (Helwani *et al.*, 2009; Sharma e Singh, 2009). O metanol apesar de ser tóxico é o mais utilizado devido ao seu baixo custo, menor higroscopicidade e quando comparando com o etanol, verifica-se que o último é menos reativo. Para além disso, os ésteres etílicos são ligeiramente mais viscosos e as propriedades de baixa temperatura (ponto de turvação e ponto de fluxo) ligeiramente mais baixas, o que torna o uso de metanol mais apelativo (Sharma e Singh, 2009).

De referir que a razão molar está associada ao tipo de catalisador utilizado (ácido ou básico), e a razão molar ótima a aplicar depende da matéria-prima e, consequentemente, do seu índice de acidez (Ma e Hanna, 1999; Sharma e Singh, 2009).

A reação de conversão de um triglicérido requer uma razão estequiométrica de 3 mol de álcool e 1 mol de triglicéridos para obter 3 mol de éster e 1 mol de glicerol (Demirbas, 2009). A presença de uma quantidade de metanol em excesso para quebrar as ligações glicerina-ácido gordo é essencial na reação de transesterificação. No entanto, um excesso demasiado deve ser evitado, pois não melhora o rendimento da reação e torna o processo de recuperação e separação dos produtos mais difícil, aumentando o custo associado ao processo (Sharma *et al.*, 2008).

b) Tipo e quantidade de catalisador

Os catalisadores podem ser divididos em três categorias: básicos, ácidos e enzimáticos.

Na transesterificação enzimática, o rendimento da reação varia de acordo com o tipo de enzima, sendo as mais utilizadas as lipases, nomeadamente de *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Pseudomonas cepacia* e *Pseudomonas spp.* Este processo apresenta-se como atrativo uma vez que as enzimas não são negativamente afetadas pela presença de ácidos gordos livres e água nas matérias-primas, podendo ser utilizadas matérias-primas de menor custo. Neste caso, o processo de purificação é mais simples e a reação ocorre entre os 35 e 45°C (baixas temperaturas). No entanto, é requerido um tempo de reação muito longo (entre 4 e 40h ou mais) e as enzimas têm ainda um custo muito elevado, além de poderem sofrer inibição pelo álcool, fatores que têm sido limitantes para a implementação em larga escala do processo enzimático para produção de biodiesel (Leung *et al.*, 2010; Helwani *et al.*, 2009; Lam *et al.*, 2010).

Os catalisadores básicos têm sido os mais utilizados na reação de transesterificação dado o seu baixo custo e disponibilidade, para além de possuírem uma elevada atividade catalítica e operarem em condições de temperatura e pressão médias. No entanto, estes catalisadores são muito sensíveis à presença de FFA e água. Por outro lado, os catalisadores ácidos têm a vantagem de promoverem a esterificação dos ácidos gordos livres e de não serem afetados pela água. Como desvantagem, apresentam uma atividade catalítica mais fraca e necessitam de condições operacionais de temperatura e pressão mais elevadas, bem como de mais tempo de reação (Leung *et al.*, 2010; Helwani *et al.*, 2009; Lam *et al.*, 2010).

Os catalisadores ácidos e básicos podem ser ainda do tipo homogéneo ou heterogéneo, sendo os homogéneos os mais comuns. Na catálise homogénea, o catalisador está na mesma fase que os reagentes, pelo que se misturam, dificultando a recuperação do catalisador para posterior reutilização e a recuperação dos produtos, obrigando a maiores gastos na fase final de purificação, para além de que são mais corrosivos. Estes catalisadores apresentam uma elevada atividade catalítica, bons rendimentos, têm baixo custo e já estão bem estudados para a produção de biodiesel, sendo os mais utilizados. Relativamente à catálise homogénea, a catálise heterogénea apresenta algumas vantagens, nomeadamente o facto dos catalisadores não serem corrosivos, serem separáveis dos produtos e consequentemente reutilizáveis, terem maior tempo de vida, e reduzirem a fase de purificação dos produtos. Apesar destas vantagens, estes catalisadores têm muitas vezes baixa concentração de centros ativos e reduzida microporosidade, operam em condições de temperatura e pressão elevadas, são de ação mais demorada e apresentam ainda custo elevado (Leung *et al.*, 2010; Helwani *et al.*, 2009; Lam *et al.*, 2010; Chouhan e Sarma, 2011).

Os catalisadores básicos homogéneos aplicados na produção de biodiesel são, em geral, alcóxidos de metais alcalinos, como sejam hidróxidos e carbonatos de sódio ou potássio, que possuem uma elevada atividade catalítica e permitem a produção de biodiesel de elevada qualidade. Os mais comumente utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). No entanto, estudos revelaram que o metóxido de sódio ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{O})$) é mais eficiente que o hidróxido de sódio, pois este último ao ser misturado com o metanol produz uma pequena quantidade de água que afeta o rendimento da reação (Helwani *et al.*, 2009; Leung *et al.*, 2010). Quanto aos catalisadores básicos heterogéneos, existem os óxidos de metais alcalinos (óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO) e óxido de estrôncio (SrO)), os óxidos de metais de transição e derivados, os óxidos metálicos de hidrotalcita, as resinas aniónicas (Amberlite MB-1 e Amberlite IRA 93) e zeólitos básicos (Chouhan e Sarma, 2011). Na catálise ácida homogénea, usa-se habitualmente o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido clorídrico (HCl) e ácidos sulfónicos (RSO_3H), sendo o ácido sulfúrico o mais

aplicado (Helwani *et al.*, 2009). Entre os catalisadores ácidos heterogêneos estão o dióxido de zircônio (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), o dióxido de estanho (SnO_2), zeólitos (sólidos microporosos cristalinos que contêm sílica, alumínio e oxigênio na sua estrutura), resinas catiónicas (Amberlyst-15, Amberlyst-35, Nafion SAC-13), catalisadores à base de carbono sulfonado e heteropoliácidos (resultam da combinação de hidrogênio e oxigênio com certos metais e não-metais, como o ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) e o ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)) (Lam *et al.*, 2010; Chouhan e Sarma, 2011).

Neste trabalho o estudo focou-se na aplicação de catalisadores heterogêneos ácidos do tipo resina de troca iônica, mais concretamente resinas catiónicas. As resinas de troca iônica são matrizes poliméricas insolúveis que contêm na sua estrutura grupos ionizáveis fixos, através dos quais pode ocorrer a troca iônica. Estes grupos fixos na estrutura do polímero podem ser positivos (resinas aniônicas) ou negativos (resinas catiónicas), e conferem à resina a capacidade de trocar aniões ou catiões, respetivamente (Lam *et al.*, 2010; Coutinho e Rezende, 2001).

Os catalisadores poliméricos mais utilizados em laboratório e na indústria química são as resinas sulfônicas à base de estireno-divinilbenzeno. A preparação destas resinas é feita em duas fases. Numa primeira fase o copolímero de estireno e divinilbenzeno é sintetizado por meio de polimerização em suspensão. Em seguida é produzida a estrutura porosa do copolímero através da adição de diluentes inertes à mistura monomérica, que ao serem removidos, após a polimerização deixam poros, e é feita a introdução de grupos funcionais ativos nos centros catalíticos. Assim, as características morfológicas das resinas, nomeadamente o volume de poro, a distribuição e tamanho de poro, a área específica e a percentagem de inchaço dependem do tipo, concentração e grau de ligações cruzadas dos diluentes. Morfologicamente, as resinas podem ter uma estrutura de gel, cujo tamanho de poro é cerca de 1 nm, ou macroporosa, também conhecida por macrorreticular, sendo o tamanho dos poros de cerca de 100 nm (figura 1.9). Através da variação da razão molar entre o estireno (S) e o divinilbenzeno (DVB) e do grau de diluição da mistura monomérica é possível sintetizar diferentes tipos de catalisadores, cujas características morfológicas são controladas por estes parâmetros (Lam *et al.*, 2010; Coutinho e Rezende, 2001; Rezende *et al.*, 2005; Coutinho *et al.*, 2004).

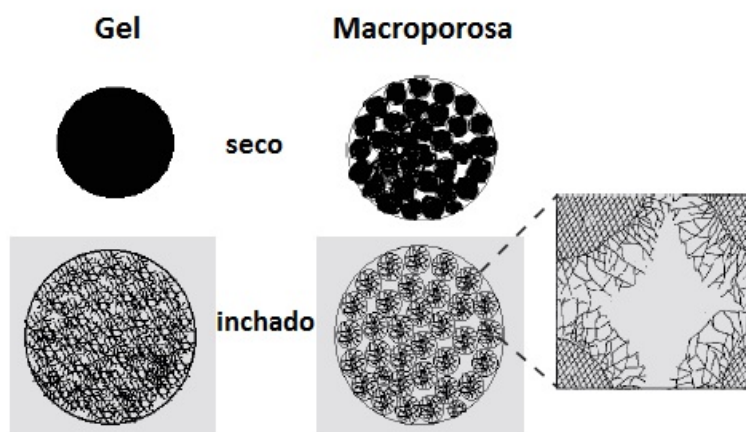


Figura 1.9 - Representação dos dois tipos de estrutura de resinas (gel e macroporosa) em dois estados (seco e inchado) (adaptado de Jeřábek, 2013).

As resinas utilizadas para a reação de esterificação são resinas fortemente ácidas, cujo grupo funcional é o ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), e a sua atividade catalítica é influenciada pelas características da resina, nomeadamente a percentagem de inchaço que limita a acessibilidade da mistura reacional aos centros ativos, e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados na sua estrutura. As resinas sulfônicas, principalmente as macroporosas, apresentam-se como versáteis, podendo ser utilizadas em substituição do catalisador ácido homogêneo convencional, o ácido sulfúrico.

As resinas catiónicas mais comuns aplicadas na esterificação de óleos são a Amberlyst 15, Amberlyst 35 e Nafion SAC-13, resinas reportadas como sendo fracas quando aplicadas no processo de transesterificação. Alguns estudos revelaram excelentes resultados na reação de esterificação do ácido

dodecanóico com 2-etilhexanol a 150°C com a resina Amberlyst 15, cuja conversão de FFA em ésteres foi de 90% (Lam *et al.*, 2010). Um estudo comparativo entre a resina Amberlyst 31 (gel) e Amberlyst 15 (macroporosa) no processo de esterificação de óleo de soja, mostrou que a resina com estrutura de gel apresenta maior atividade catalítica, justificado pela capacidade de inchar, que permite um maior acesso aos grupos funcionais do catalisador (Kouzu *et al.*, 2011). No entanto, Özbay *et al.* (2008) estudaram a esterificação de óleo alimentar usado com recurso às resinas Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 16 (macroporosa) e Dowex HCR-W2 (gel), e concluíram que a resina que permitiu alcançar a maior conversão de FFA foi a Amberlyst 15.

De referir que a composição de ácidos gordos nas matérias-primas influencia a atividade catalítica das resinas de troca iónica, sendo mais favorável que a matéria-prima tenha um maior teor de ácidos gordos de cadeia curta (Reis *et al.*, 2005).

Analisando o efeito da concentração de catalisador na reação de transesterificação verifica-se que o aumento do mesmo favorece o rendimento da reação, uma vez que quantidade insuficiente de catalisador resulta na conversão incompleta dos triglicéridos em ésteres. Como é possível observar na figura 1.10, para um estudo de produção de biodiesel a partir de óleo de girassol, até 3% (p/p) de concentração de catalisador, verifica-se um aumento significativo do rendimento da reação. Aumentando a concentração de catalisador de 3% (m/m) para 5% (m/m) já não se obteve um aumento significativo do rendimento (Demirbas, 2009; Leung *et al.*, 2010).

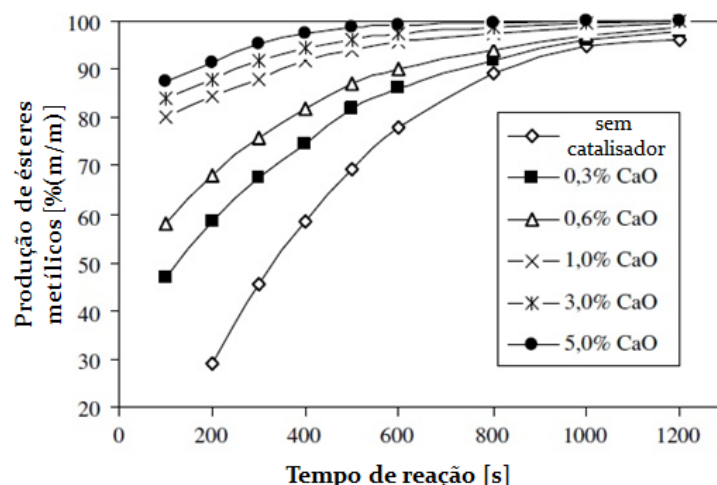


Figura 1.10 – Efeito da concentração do catalisador na reação de transesterificação de óleo de girassol a 253°C com uma razão molar MeOH:óleo de 41:1 (adaptado de Demirbas, 2009).

c) Temperatura e tempo de reação

De um modo geral, e para reduzir custos de processo, a produção de biodiesel deverá ser realizada à mínima temperatura possível. Esta reação é influenciada positivamente pelo aumento da temperatura, sendo necessário principalmente ter em atenção a temperatura de ebulição do álcool utilizado. Caso a temperatura de reação exceda a temperatura de ebulição do álcool, o álcool pode ser perdido por evaporação, podendo influenciar negativamente a produção de ésteres.

No caso da reação de transesterificação a temperatura pode variar desde a temperatura ambiente até 65°C. Temperaturas mais elevadas favorecem a reação de saponificação, pelo que devem ser evitadas (Sharma e Singh, 2009; Demirbas, 2009).

O tempo de reação é outro parâmetro que influencia positivamente a conversão em ésteres. Alguns autores verificaram que na transesterificação de diversos óleos vegetais, nas mesmas condições (razão molar 6:1, 0,5% de metóxido de sódio e 60°C), obtinham cerca de 80% de ésteres em 1 minuto de reação e que ao fim de 1 hora a percentagem de ésteres era de 93%-98%. À semelhança da temperatura, a reação de transesterificação deverá ser realizada no menor tempo possível, para

diminuir os custos associados, mas também porque um tempo de reação excessivo reduzirá a produção de ésteres, por ocorrência da reação inversa. (Ma e Hanna, 1999; Leung *et al.*, 2010).

d) Agitação reacional

A agitação reacional é um parâmetro igualmente importante na produção de ésteres pois dela depende o contacto eficiente entre reagentes e catalisador. Num estudo comparativo com diferentes taxas de agitação reacional (180, 360 e 600 rpm), verificou-se que a reação ficou incompleta para 180 rpm, e que a conversão de ésteres obtida para 360 e 600 rpm foi igual. Relativamente ao tipo de agitação verificou-se que a percentagem de ésteres aumentou de 85% para 89,5% utilizando um agitador magnético (1000 rpm) e um agitador mecânico (1100 rpm), respetivamente, sendo que a utilização de um agitador mecânico permite que os reagentes se misturem mais eficazmente (Sharma e Singh, 2009; Sharma *et al.*, 2008).

1.2.3 Propriedades e qualidade do biodiesel (FAME)

As propriedades físicas e químicas do biodiesel dependem da matéria-prima utilizada na sua produção, essencialmente no que se refere à composição em ácidos gordos da mesma (Atabani *et al.*, 2012). As suas propriedades são semelhantes às do gasóleo (tabela 1.5), o que permite a sua utilização em motores de ignição por compressão sem a necessidade de muitas modificações. (Leung *et al.*, 2010). O biodiesel pode ser utilizado no seu estado puro ou misturado em diferentes proporções com gasóleo. Neste caso, é utilizada a nomenclatura Bxx para designar as misturas de biodiesel, sendo xx indicador da percentagem de biodiesel presente na mistura. Desta forma, o biodiesel puro é designado por B100 e, por exemplo, uma mistura B80 significa que 80% é correspondente a biodiesel e 20% a gasóleo. Atualmente as concentrações de biodiesel mais utilizadas no mercado dos combustíveis são B100 (biodiesel puro), misturas de B20 a B30, e B2 (como aditivo lubrificante) (Escobar *et al.*, 2009). Atualmente em Portugal a percentagem de biodiesel incorporado no gasóleo é 5,5% em teor energético (7 % (v/v)) (Decreto-Lei nº 117/2010, 2010).

Tabela 1.5 - Comparação das propriedades do gasóleo e do biodiesel (adaptado de http://www.dieselnets.com/tech/fuel_biodiesel_std.php, 2014).

Propriedade	Diesel	Biodiesel
Norma de análise	EN 590:2004	EN 14214:2012
Composição	Hidrocarbonetos (C ₁₀ -C ₂₁)	Ésteres metílicos de ácidos gordos (C ₁₂ -C ₂₂)
Densidade [kg/m ³]	820-845	860-900
Ponto de inflamação [°C]	>55	>101
Viscosidade [mm ² /s]	2,0-4,5	3,5-5,0
Estabilidade à oxidação	<25 g/m ³	8 h
Água [mg/kg]	200	500
Enxofre [mg/kg]	Dois níveis: 50/10	10
Índice de cetano	51	51

A composição química do biodiesel resulta da combinação de uma pequena gama de moléculas, tipicamente composto por ésteres de ácidos gordos de C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ e C₂₂, ao passo que o gasóleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de C₁₂ a C₂₅, constituídos por parafinas, naftenos, compostos aromáticos e uma gama de azoto e enxofre que contém compostos orgânicos. Enquanto o biodiesel é composto por ésteres de cadeia linear, o gasóleo contém estruturas mais complexas como os anéis aromáticos (Abbaszadeh *et al.*, 2012).

Para ponderar a substituição do gasóleo por biodiesel puro ou por misturas de biodiesel com gasóleo, é necessário ter em consideração as propriedades características do biodiesel (tabela 1.6), entre as quais as propriedades de frio são das mais importantes uma vez que a parcial ou total solidificação do combustível pode levar a graves problemas nos motores. No caso do gasóleo, cada componente tem a sua própria temperatura de cristalização, pelo que a solidificação é gradual mas, no caso do biodiesel

puro que é uma mistura mais simples, ou seja com menos componentes, existe a tendência de que um ou dois componentes sejam dominantes, tornando a solidificação mais rápida e mais difícil de controlar (Abbaszaadeh *et al.*, 2012). O gasóleo não contém oxigénio e o biodiesel contém, em geral, cerca de 11% de oxigénio. Desta forma, a sua combustão é mais suave, o seu teor de energia é mais baixo e torna o biodiesel uma substância polar. Esta polaridade confere ao biodiesel propriedades dissolventes, higroscópicas e boa condutividade (acima de 500 pS/m), o que reduz o risco de faíscas provocadas por eletricidade estática (Abbaszaadeh *et al.*, 2012).

Entre as várias propriedades a considerar no biodiesel encontram-se:

- Viscosidade - é a propriedade mais importante do biodiesel, pois indica a fluidez do combustível. Esta propriedade afeta o funcionamento do equipamento de injeção do combustível, principalmente a baixas temperaturas, situação em que a viscosidade aumenta. A viscosidade do biodiesel é cerca de 10 a 15 vezes superior à do gasóleo, devido à sua grande massa molecular e estrutura química. (Atabani *et al.*, 2012; Demirbas, 2009).
- Densidade relativa - corresponde à relação entre a densidade do biodiesel e a densidade da água e é uma propriedade utilizada para avaliar a homogeneidade nos tanques de biodiesel (Atabani *et al.*, 2012).
- Poder calorífico - é um parâmetro importante pois reflete a quantidade de energia libertada aquando da combustão do biodiesel, ou seja, quanto mais baixo o poder calorífico do biodiesel menor será a potência do motor (Xue *et al.*, 2011).
- Ponto de inflamação - corresponde à temperatura à qual um combustível inflama, variando inversamente à sua volatilidade. O ponto de inflamação do biodiesel é mais elevado que o do gasóleo, o que lhe confere maior segurança no transporte, manuseamento e armazenamento (Atabani *et al.*, 2012).
- Ponto de turvação - corresponde à temperatura para a qual se verifica a formação de cristais no fluido quando o combustível é arrefecido.
- Ponto de fluxo - diz respeito à temperatura à qual a quantidade de cristais formada é suficiente para “gelificar” o combustível, sendo a temperatura mais baixa a que o combustível pode circular no motor. De um modo geral, os pontos de turvação e de fluxo do biodiesel são superiores aos do gasóleo (Atabani *et al.*, 2012; Demirbas, 2009).
- Temperatura limite de filtrabilidade - é a temperatura a que o filtro fica entupido devido à cristalização do combustível. Assim, indica a temperatura mais baixa a que o combustível pode ser utilizado (Atabani *et al.*, 2012).
- Índice de cetano - dá indicação sobre as características de ignição do combustível. Um maior valor de índice de cetano indica uma melhor qualidade de ignição, ou seja, o tempo entre a ignição e a injeção do combustível é mais curto. O número de cetano é maior quanto maior for a cadeia e a saturação dos ácidos gordos da matéria-prima utilizada. Desta forma, o biodiesel produzido a partir de gorduras animais possui um índice de cetano mais elevado que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais. Comparativamente com o gasóleo, o biodiesel tem um índice de cetano superior, o que permite uma maior eficiência de combustão (Atabani *et al.*, 2012; Demirbas, 2009; Abbaszaadeh *et al.*, 2012).
- Estabilidade à oxidação - através desta análise é possível saber o potencial de reação do biocombustível com o ar e se é necessário a adição de antioxidantes. O biodiesel é mais susceptível à degradação oxidativa que o gasóleo devido à sua composição química, nomeadamente pela presença de ácidos gordos insaturados que sofrem oxidação em contacto com o ar. (Atabani *et al.*, 2012).
- Índice de acidez - indica a quantidade de ácidos gordos livres contidos no biocombustível. Um elevado valor de índice de acidez significa uma elevada quantidade ácidos gordos livres o que pode causar sérios problemas de corrosão no motor (Atabani *et al.*, 2012).

- Teor de glicerol livre - é referente à quantidade de glicerol presente no biodiesel, e depende do processo de purificação deste biocombustível. Um elevado teor de glicerol livre pode provocar problemas na injeção do combustível.
- Teor de glicerol total - indica a quantidade de glicéridos não convertidos em ésteres metílicos, englobando também o glicerol livre (Atabani *et al.*, 2012).
- Teor de água - o biodiesel pode conter água dissolvida ou em suspensão, na forma de gotas. A presença de água no biodiesel diminui o poder calorífico, provocando maior emissão de fumo, diminuição da potência e maior dificuldade no arranque. A água pode provocar corrosão de diversos componentes do motor, como bombas e injetores, formando ferrugem, e, se acidificada, pode provocar a corrosão ácida dos tanques de armazenamento. Para além disso, a presença de água pode contribuir para o crescimento microbiano pois o biodiesel apresenta-se como uma boa fonte de carbono para os microrganismos e a água, essencial à sua respiração, acelera o crescimento. Estes microrganismos produzem resíduos que podem provocar graves problemas de entupimento nos motores, ou mesmo converter o enxofre em ácido sulfúrico, que corrói os tanques metálicos onde o biodiesel é armazenado (Atabani *et al.*, 2012; Demirbas, 2009).
- Teor de cinzas - é referente à quantidade de contaminantes inorgânicos, como resíduos de abrasivos de catalisador e concentração de sabões solúveis presentes no biocombustível (Atabani *et al.*, 2012).
- Resíduo carbonoso - é um indicador da tendência de deposição de carbono após combustão. No biodiesel, a deposição de resíduo carbonoso é mais importante que no gasóleo pois tem uma relação direta com a presença de ácidos gordos livres, glicéridos, sabões, polímeros, ácidos gordos insaturados e impurezas inorgânicas (Atabani *et al.*, 2012).
- Corrosão à lâmina de cobre - mede a tendência de corrosão do combustível quando utilizado em superfícies de cobre, latão ou bronze. A absorção de água juntamente com a presença de oxigénio contribui para o aumento da corrosão. Como o biodiesel não possui compostos de enxofre, não provoca os mesmos níveis de corrosão nas superfícies metálicas que o gasóleo, pelo que, em geral, a corrosão provocada pela absorção de água e presença de oxigénio se encontra abaixo dos limites permitidos (Atabani *et al.*, 2012; Abbaszaadeh *et al.*, 2012).

Para ser utilizado na sua forma pura (B100) ou misturado com gasóleo, o biodiesel tem assim que satisfazer parâmetros de qualidade para evitar provocar diversos problemas nos motores em que é utilizado. Como é produzido a partir de diferentes tipos de matérias-primas, de várias origens e qualidades, tornou-se necessário estabelecer uma norma de qualidade, que garanta o bom funcionamento dos motores - a norma europeia EN 14214 (tabela 1.6).

Tabela 1.6 - Parâmetros, limites e métodos respectivos para análise da qualidade de biodiesel (adaptado de http://www.dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php, 2014).

Propriedade	Unidade	Limite	Método
Ponto de inflamação	°C	>101	EN ISO 2719
Teor de água	mg/kg	<500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	<24	EN 12662
Viscosidade	mm ² /s	3,50-5,00	EN ISO 3104
Densidade	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Teor de ésteres	%(m/m)	>96,5	EN 14103
Teor de cinzas sulfatadas	%(m/m)	<0,02	ISO 3987
Teor de enxofre	mg/kg	<10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Corrosão à lâmina de cobre	-	Classe 1	EN ISO 2160
Índice de cetano	-	>51,0	EN ISO 5165
Ponto de turvação	-	Dependente da localização e estação	EN 23015
Temperatura limite de filtrabilidade	-	Dependente da localização e estação	EN 116
Índice de acidez	mg KOH/g	<0,50	EN 14104
Estabilidade à oxidação	h	>8,0	EN 14112
Índice de iodo	g I/100 g	<120	EN 14111 EN 16300
Éster metílico de ácido linolénico	%(m/m)	<12,0	EN 14103
Ésteres metílicos polinsaturados	%(m/m)	<1	EN 15779
Teor de álcool	%(m/m)	<0,20	EN 14110
Teor de monoglicéridos	%(m/m)	<0,70	EN 14105
Teor de diglicéridos	%(m/m)	<0,20	EN 14105
Teor de triglicéridos	%(m/m)	<0,20	EN 14105
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg	<5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	<5,0	EN 14538
Glicerol livre	%(m/m)	<0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	%(m/m)	<0,25	EN 14105
Teor de fósforo	mg/kg	<4,0	EN 14107 prEN 16294

As principais vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como substituto do gasóleo são apresentadas na tabela 1.7.

No que diz respeito às emissões de poluentes atmosféricos, a utilização de biodiesel em motores de ignição permite uma redução geral quando comparado com o gasóleo, nomeadamente, permite reduções de 100% no que diz respeito a emissões de dióxido de enxofre, de 67% das emissões de hidrocarbonetos, de 79% das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, de 78% das emissões de dióxido de carbono, de 48% das emissões de monóxido de carbono e de 47% das emissões de partículas (Drapcho *et al.*, 2008). No entanto, verificam-se ligeiros aumentos relativamente às emissões de óxidos de azoto, devido ao facto de o biodiesel conter oxigénio (Sharma *et al.*, 2008).

Tabela 1.7 – Principais vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como substituto do gasóleo (Atabani *et al.*, 2012; Bozbas, 2008; Demirbas, 2009).

<u>Vantagens</u>	<u>Desvantagens</u>
<ul style="list-style-type: none"> • Renovável, não tóxico, não inflamável, biodegradável, sustentável; • Graças ao seu ponto de inflamação superior ao gasóleo, é de fácil e seguro manuseamento, transporte e armazenamento, podendo ser armazenado nas mesmas instalações que o gasóleo; • Pode ser utilizado na sua forma pura (B100) ou misturado com gasóleo em qualquer percentagem; • Único biocombustível que pode ser utilizado em motores convencionais sem modificações (em misturas até 20% de biodiesel); • Índice de cetano mais elevado, que reduz o atraso da ignição; • Não é necessária a perfuração e refinação, pelo que o biodiesel pode ser produzido localmente, diminuindo a dependência económica dos países exportadores de combustíveis fósseis; • Possui 10-11% de oxigénio, razão pela qual possui uma maior e melhor eficiência de combustão; • Possui melhores propriedades lubrificantes, melhorando a lubrificação nas bombas e injetores de combustível, o que diminui o desgaste do motor e aumenta a sua eficiência; • Reduz as emissões de dióxido de carbono em cerca de 78% e reduz a emissão de fumo; • Não contém enxofre nem compostos aromáticos; • Reduz a quantidade de matéria particulada no ambiente, reduzindo a toxicidade do ar; • Promove o desenvolvimento rural, se usados óleos vegetais; • Reduz o impacto ambiental, por utilização de resíduos como matéria-prima (óleos alimentares usados e gorduras animais). 	<ul style="list-style-type: none"> • Possui menos 12% de energia que o gasóleo o que, consequentemente provoca um aumento de 2-10% de consumo de combustível; • Pontos de turvação e de fluxo mais elevados; • Maiores emissões de NO_x; • Provoca deposição de carbono e formação de resinas (polimerização) nos motores, contaminando o óleo que perde fluidez; • Viscosidade superior (10-15 vezes a do gasóleo) e menor volatilidade, sendo necessária maior pressão nos injetores do motor; • Estabilidade à oxidação mais baixa. Em contacto com o ar o biodiesel pode sofrer oxidação, transformando-se em ácidos gordos que provocam corrosão; • Atualmente cerca de 95% do biodiesel é produzido a partir de óleos alimentares, que pode provocar um desequilíbrio no mercado alimentar; • Reduz a potência e velocidade do motor; • Elevado custo de produção; • O processo de transesterificação apresenta alguns problemas ambientais, como a eliminação de resíduos e a necessidade de utilização de água para a purificação final.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

As matérias-primas, nomeadamente as gorduras animais e o óleo vegetal, os catalisadores, os reagentes e os equipamentos utilizados ao longo do trabalho são apresentados de seguida.

2.1.1 Resíduos glicerídicos

Neste trabalho foram utilizadas três gorduras de origem animal e um óleo vegetal (figura 2.1). A gordura líquida de aves (GLA15) foi cedida pela empresa Avibom Avícola, S.A. e a gordura sólida foi cedida pela Empresa de Transformação de Subprodutos Animais, S.A. (ETSA), sob a forma de 2 amostras de categoria diferente, GSA5 e GSA65, respetivamente de categoria 3 e 1. O óleo de bagaço de azeitona (OBA), era proveniente da União de Cooperativas Agrícolas do Sul (UCASUL).



Figura 2.1 – Gorduras animais e óleo vegetal estudados ao longo do trabalho (da esquerda para a direita: GLA15, GSA5, GSA65 e OBA).

2.1.2 Resinas

Os catalisadores utilizados nos ensaios realizados foram as resinas ácidas Amberlyst 15 (A 15; Rohm and Haas), Amberlyst 36 (A 36; Sigma-Aldrich), Amberlyst 70 (A 70; Dow Chemical), Amberlyst BD 20 (A BD 20; Dow Chemical) e Dowex 50WX8 (D; Sigma-Aldrich) (figura 2.2). As resinas Amberlyst 70 e Amberlyst BD 20 foram gentilmente cedidas pela Dow Chemical Ibérica, S.L..



Figura 2.2 – Resinas utilizadas ao longo do trabalho (da esquerda para a direita: Amberlyst 15, Amberlyst 36, Amberlyst 70, Amberlyst BD 20 e Dowex 50WX8).

2.1.3 Reagentes

A lista dos restantes reagentes utilizados no decorrer do trabalho encontra-se na tabela I.1 do Anexo I.

2.1.4 Equipamento

Os equipamentos utilizados nos ensaios e métodos analíticos realizados são apresentados na seguinte lista:

- Balança (*Kern*, 572);
- Balança de precisão (*Mettler Toledo*, AB204-S);
- Banho termostatzado (*P selecta*, Precistern);
- Centrífuga (*Thermo Scientific*, Multifuge 3SR+);
- Cromatógrafo (*Varian*, CP-3800);
- Cromatógrafo com injetor automático (*Varian*, CP-3800 e CP-8410);
- Estufa com ventilação (*Memmert*, ULE500);
- Estufa sem ventilação (*Memmert*, B40);
- Incubadora orbital (*Lab-Line*, Orbit Environ-Shaker);
- Montagem de placas de aquecimento (*Gerharhdt*);
- Placa de agitação magnética (*OVAN*, Minimix MN02E);
- Placa de aquecimento (*VWR*, VMS-C7);
- Rotavapor (*Büchi*, R-200) com controlador (*Büchi*, V-800), banho termostatzado (*Büchi*, B-490) e bomba de vácuo (*Büchi*, V-500);
- Sistema de purificação de água (*Millipore*, Elix S);
- Termómetro digital (*VWR*, EU 620-0917);
- Agitador de vórtice (*Janke & Kunkel*, VF2).

2.2 Caracterização das matérias-primas

As gorduras animais e o óleo vegetal foram caracterizados inicialmente, e sempre que necessário, determinando o teor de humidade e matérias voláteis (secção 2.4.1), o índice de acidez (secção 2.4.2), o índice de saponificação (secção 2.4.3) e a pureza e o perfil de ácidos gordos livres (secção 2.4.4). Para as gorduras sólidas à temperatura ambiente foi necessário proceder previamente ao seu aquecimento a 40°C, temperatura a que ficam no estado líquido, em estufa. No caso da gordura de aves e do óleo de bagaço de azeitona, verificou-se uma separação de fases enquanto armazenados, tendo sido necessário proceder à sua homogeneização por agitação antes de serem utilizados.

As resinas foram também caracterizadas, tendo sido determinado o seu teor de humidade e matérias voláteis e o índice de acidez, conforme descrito nas secções 2.4.1 (método A) e 2.4.2 (método B), respetivamente. No caso da determinação do índice de acidez usou-se água destilada em substituição da mistura dissolvente e para a preparação da solução titulante.

2.3 Ensaios

Ao longo deste trabalho foram realizados vários ensaios de catálise ácida heterogênea para redução da acidez nas várias matérias-primas. Os ensaios iniciais tiveram por base as condições estabelecidas num trabalho realizado anteriormente na Unidade de Bioenergia do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), para catálise ácida homogênea de gordura de aves (Torres, 2011).

Os ensaios de catálise heterogênea foram realizados em frascos *Schott* numa incubadora orbital (figura 2.3) a uma temperatura de 55°C e sob agitação de 200 rpm, e o álcool utilizado foi o metanol (MeOH).



Figura 2.3 – Incubadora (a) e frasco de reação (b) utilizados nos ensaios.

Após os ensaios com GLA15, GSA5 e OBA procedeu-se à centrifugação da mistura reacional (20°C, 12000 rpm, 10 min), resultando daí três fases (figura 2.4): a fase aquosa (fase superior), a fase orgânica (fase intermédia) e a fase sólida (fase inferior) correspondente ao catalisador. Em geral, apenas as fases aquosa e orgânica foram recuperadas para posteriormente serem analisadas.



Figura 2.4 – Separação de fases observada após centrifugação de uma amostra de GLA15.

A cor escura da GSA65 dificultou a visualização da separação de fases, tendo sido necessário proceder de modo diferente, transferindo a mistura reacional para uma ampola de decantação (figura 2.5), onde ficou cerca de 15h, em repouso. Separada a fase aquosa, transferiu-se o que restou da mistura na ampola para um balão de evaporação, que foi posteriormente levado ao rotavapor (200 mBar, 40°C), e de seguida à estufa com ventilação (103°C), para garantir a total remoção do metanol, e assim recuperar a fase orgânica.



Figura 2.5 – Separação de fases em ampola de decantação, de uma amostra de GSA65.

2.3.1 Efeito do tipo de resina

O objetivo deste estudo foi a escolha, para cada gordura/óleo, da resina mais eficaz, ou seja, a resina que provocava a maior redução do índice de acidez na fase orgânica. Desta forma, foram realizados cinco ensaios para cada gordura/óleo, fazendo variar para cada um(a) o catalisador utilizado. A razão molar (RM) metanol:FFA e a quantidade de catalisador a usar foram escolhidas com base em ensaios de catálise ácida homogênea com a gordura GLA15, realizados anteriormente no LNEG. Assim, aplicou-se uma razão molar metanol:FFA de 40:1 e uma quantidade de resina equivalente, em centros ativos ácidos disponíveis para reação, a 19,4% (m/m) de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Torres, 2011).

O tempo definido para cada ensaio foi de 23h. Depois de realizados os ensaios, procedeu-se à separação de fases, conforme descrito na secção 2.3, determinando posteriormente o índice de acidez (secção 2.4.2) e a quantidade de ésteres (secção 2.4.5) presentes em ambas as fases aquosa e orgânica.

2.3.2 Influência do tempo

Uma vez escolhido o catalisador mais apropriado, fez-se o estudo do efeito da resina ao longo do tempo para duas das gorduras animais, GLA15 e GSA5.

Os valores de razão molar metanol:FFA e de concentração de resina usados foram os mesmos que nos ensaios descritos na secção 2.3.1 e a amplitude temporal dos ensaios variou entre 4h e 48h. À semelhança do estudo do efeito da resina, o produto final foi separado por centrifugação e posteriormente determinado o índice de acidez (secção 2.4.2) para ambas as fases. A quantidade de ésteres formados (secção 2.4.5) foi determinada apenas na fase orgânica.

2.3.3 Otimização do processo de catálise heterogênea para a GLA15

De modo a otimizar o processo de catálise heterogênea para tratamento de matérias-primas com elevado teor de acidez, realizou-se um estudo com recurso ao planeamento de um desenho composto central (CCD). Esta abordagem permite, com um número reduzido de ensaios, estudar a influência de dois ou mais fatores sobre determinada variável-resposta de um sistema.

2.3.3.1 Desenho composto central 2²

Neste trabalho estudou-se um desenho do tipo 2², duas variáveis a dois níveis, com expansão para os níveis extremos -1,414/+1,414 (tabela 2.1). As variáveis escolhidas foram a razão molar metanol:FFA, que se fez variar entre 20:1 e 60:1, e a quantidade de resina, estabelecida em termos de grupos ácidos disponíveis relativamente ao teor de ácidos gordos livres da gordura, que variou entre 0,43 e 1,44 mol H⁺/mol FFA. A gama de variação destes fatores foi escolhida tendo como base um estudo realizado anteriormente (Torres, 2011). Nas condições correspondentes ao ponto médio foram realizados três ensaios, em dias diferentes e intercalados com os restantes, para permitir definir a variância dos resultados. Como variável-resposta escolheu-se o valor do índice de acidez no sistema reacional e o teor de ésteres na fase orgânica.

A otimização foi realizada para a gordura GLA15 e com o catalisador que melhores resultados apresentou para a mesma. Os ensaios foram realizados a dois tempos de ensaio diferentes, 3h e 14h, construindo-se assim dois CCD.

Tabela 2.1 - Planeamento dos ensaios relativos ao CCD de níveis +1/-1 e respetiva expansão.

	Ensaio	Catalisador (nível)	MeOH:FFA (nível)	Catalisador [mol H ⁺ /mol FFA]	MeOH:FFA [RM]
Desenho (níveis -1/+1)	1	-	-	0,79	34,1:1
	2	+	-	1,29	34,1:1
	3	-	+	0,79	54,1:1
	4	+	+	1,29	54,1:1
Expansão (níveis - 1,414/+1,414)	5	-1,414	0	0,43	40,0:1
	6	+1,414	0	1,44	40,0:1
	7	0	-1,414	0,93	20,0:1
	8	0	+1,414	0,93	60,0:1
Ponto médio	A	0	0	0,93	40,0:1

À semelhança dos ensaios anteriormente descritos, após o tempo de reação o produto final foi centrifugado e separado (secção 2.3). Determinou-se o índice de acidez (secção 2.4.2) em ambas as fases e a quantidade de ésteres apenas na fase orgânica (secção 2.4.5).

2.3.3.2 Efeito do tempo de reação

Através do CCD foi possível definir o valor de razão molar álcool:FFA e de quantidade de catalisador que levaria à obtenção dos melhores resultados em termos de diminuição do índice de acidez. Nessas condições fez-se uma avaliação da reação de esterificação ao longo do tempo, variando o tempo de reação entre 1h e 24h. Os ensaios foram realizados como descrito em 2.3 e, no final, determinou-se o índice de acidez (secção 2.4.2) em ambas as fases e a quantidade de ésteres apenas na fase orgânica (secção 2.4.5).

2.3.4 Aplicação do processo otimizado aos vários resíduos estudados

As condições de reação definidas como ótimas para a gordura GLA15 foram aplicadas a todas as gorduras e óleo, tendo-se estudado o seu efeito ao longo do tempo (1h – 48h).

A separação de fases foi efetuada como descrito em 2.3, tendo-se determinado o índice de acidez (secção 2.4.2) nas fases aquosa e orgânica e a quantidade de ésteres (secção 2.4.5) na fase orgânica. Em alguns dos ensaios realizados com a gordura GSA65 procedeu-se ainda à determinação do teor de mono-, di- e triglicéridos na fase orgânica (secção 2.4.6).

2.3.5 Reutilização de resina

Para estudar a eficácia da resina após a sua utilização em diversos ensaios, realizaram-se 4 ensaios sequenciais com a gordura GLA15 e com uma duração de 24 h cada.

No primeiro ensaio usaram-se as condições ótimas de razão molar e de quantidade de catalisador obtidas a partir do CCD. No fim do ensaio, procedeu-se à separação de fases por centrifugação como mencionado em 2.3 e fez-se a recuperação do catalisador por filtração sob vácuo com recurso a um cadinho de porosidade G3 (figura 2.6). Nos ensaios seguintes adicionou-se sempre uma quantidade de metanol semelhante ao primeiro, ao passo que a massa de resina utilizada nas reações foi a massa recuperada no ensaio imediatamente anterior.

Em todos os casos, determinou-se o índice de acidez (secção 2.4.2) em ambas as fases, aquosa e orgânica, e a quantidade de ésteres (secção 2.4.5) na fase orgânica, após a separação de fases.



Figura 2.6 – Montagem da filtração de resina a vácuo (a) e aspecto da resina recuperada (b).

2.4 Métodos analíticos

2.4.1 Determinação do teor de humidade e matérias voláteis

O teor de humidade e matérias voláteis foi determinado com base na norma NP EN ISO 662. Esta norma contempla dois métodos, o método A, que foi utilizado para a GSA65 devido à sua elevada capacidade para absorver água, e o método B, aplicado às restantes matérias-primas.

Método A

Procedimento:

1. Tararam-se dois copos de vidro, após secagem em estufa a 103°C durante 1h e arrefecimento até à temperatura ambiente em exsiccador, juntamente com termómetros;
2. Pesaram-se, em duplicado, para os copos aproximadamente 20 g de amostra;
3. Numa placa de aquecimento aqueceram-se os copos com a toma da amostra até aos 90°C, a uma velocidade de cerca de 10°C/min, agitando sempre com o termómetro;
4. Reduziu-se a velocidade de aquecimento até a temperatura atingir os 103°C, nunca deixando exceder os 105°C, e continuando a agitação;
5. Repetiu-se várias vezes o aquecimento a 103°C, arrefecendo a 95°C entre os períodos de aquecimento, de maneira a garantir a total remoção da humidade;

6. Deixou-se arrefecer os copos e o termómetro até à temperatura ambiente num exsiccador e pesaram-se.
7. Repetiu-se a operação até que a diferença de peso não excedesse os 2 mg.

Método B

Procedimento:

1. Pesou-se, em duplicado, 5 g da amostra a analisar para caixas de petri, previamente secas em estufa, a 103°C durante 1h, e taradas;
2. Colocaram-se as caixas de petri com a amostra na estufa a 103°C durante 1h;
3. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, no exsiccador, e pesou-se;
4. Repetiu-se os processos de aquecimento em estufa, arrefecimento em exsiccador e pesagem, até que a diferença entre duas pesagens consecutivas não excedesse os 2 mg.

Cálculo dos resultados:

O teor de humidade e matérias voláteis, w , é expresso em percentagem mássica e foi calculado usando a seguinte equação:

$$w [\%] = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

em que

m_0 – massa, em gramas, do copo com o termómetro (método A), ou da caixa de petri (método B);

m_1 – massa, em gramas, do copo, termómetro e toma de amostra (método A), ou da caixa de petri e toma de amostra (método B), antes da secagem;

m_2 – massa, em gramas, do copo, termómetro e toma de amostra (método A), ou caixa de petri e toma de amostra (método B), depois da secagem.

2.4.2 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, que é necessária para neutralizar os ácidos gordos livres presentes num grama de gordura. A sua determinação foi feita com base na norma NP EN ISO 660, em que se procedeu à neutralização, por titulação ácido-base, dos ácidos gordos livres contidos na toma de amostra.

Uma vez que a GSA65 apresentava uma cor muito escura foi necessário realizar um procedimento diferente (método A) do utilizado para as restantes matérias-primas (método B).

Método A

Reagentes:

- a. Solução aquosa de hidróxido de potássio (0,1 N) – dissolveu-se 0,281 g de hidróxido de potássio (KOH) em 50 mL de água destilada.

- b. Solução aquosa de hidróxido de potássio (0,01N) – dissolveu-se 0,281 g de hidróxido de potássio (KOH) em 500 mL de água destilada.
- c. Etanol – para cada amostra colocou-se num copo 50 mL de etanol juntamente com 0,5 mL de solução alcoólica de fenolftaleína, e aqueceu-se até à ebulição. Com a temperatura do etanol superior a 70°C, fez-se a neutralização do etanol com solução aquosa de hidróxido de potássio 0,1 N ou 0,01 N, conforme a solução a utilizar na titulação.
- d. Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v).

Procedimento:

1. Pesou-se, em duplicado, para frascos *erlenmeyer* uma toma de amostra, de acordo com o índice de acidez esperado (tabela 2.2);
2. Adicionou-se 50 mL de solução neutralizada de etanol a cada amostra previamente pesada, agitando até ficar homogêneo;
3. Aqueceu-se as soluções até à ebulição e titulou-se com solução aquosa de hidróxido de potássio 0,1 N ou 0,01 N, consoante o índice de acidez esperado.

Tabela 2.2 – Massa de toma de amostra e volume de etanol usados nas análises da matéria-prima, da fase orgânica e da fase aquosa.

	Matéria-prima	Fase orgânica	Fase aquosa
Massa amostra [g]	0,5	1,0	2,0
Volume etanol [mL]	50	50	50

Método B

Reagentes:

- a. Solução alcoólica de hidróxido de potássio (0,1 N) – dissolveu-se 0,281 g de hidróxido de potássio (KOH) em 50 mL de etanol.
- b. Solução alcoólica de hidróxido de potássio (0,1 N) – dissolveu-se 0,281 g de hidróxido de potássio (KOH) em 500 mL de etanol.
- c. Mistura dissolvente – misturou-se volumes iguais de etanol a 95% e éter etílico. Esta solução foi neutralizada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N ou 0,01 N, conforme a solução a utilizar na titulação, na presença de solução alcoólica de fenolftaleína.
- d. Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v).

Procedimento:

1. Pesou-se, em duplicado, para frascos *erlenmeyer* uma toma de amostra (tabela 2.3);
2. Adicionou-se a cada frasco o volume de mistura dissolvente definido para cada toma de amostra pesada (tabela 2.3) e 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína;
3. Procedeu-se à titulação com solução alcoólica/aquosa de hidróxido de potássio 0,1 N ou 0,01 N, consoante o índice de acidez espectável.

Tabela 2.3 - Massa de toma de amostra e volume de etanol usados nas análises da matéria-prima, da fase orgânica e da fase aquosa.

	Matéria-prima	Resina	Fase orgânica	Fase aquosa
Massa amostra [g]	5,0	1,0	2,5	2,0
Volume etanol [mL]	100	20	20	5

Padronização do titulante:

Em ambos os métodos procedeu-se à padronização do titulante. A padronização foi feita titulando, com a solução de hidróxido de potássio, tomas de 2 mL (solução KOH 0,01N) ou 10 mL (solução KOH 0,1 N) de solução padrão de ácido clorídrico 0,1 N, em presença de solução alcoólica de fenolftaleína.

Cálculos:

A normalidade da solução padronizada é dada por:

$$N_{KOH} [N] = \frac{N_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{KOH}} \quad (2)$$

onde,

N_{HCl} – normalidade da solução padrão de HCl (N);

V_{HCl} – volume da solução padrão de HCl (mL);

V_{KOH} – volume da solução de KOH gasto na padronização (mL).

O índice de acidez da amostra é calculado por:

$$IA [mg KOH/g] = \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56,11}{m} \quad (3)$$

em que,

V_{KOH} – volume da solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL);

N_{KOH} – normalidade da solução de KOH (N);

m – massa da toma de amostra (g);

56,11 – massa equivalente do KOH (g/eq).

2.4.3 Determinação do índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para saponificar os ácidos gordos e glicéridos presentes em um grama de amostra de gordura. A sua determinação foi feita por titulação de acordo com o método 920.160 descrito no 'Official Methods of Analysis of the AOAC'.

Reagentes:

- Solução alcoólica de hidróxido de potássio – num almofariz juntou-se 40 g de hidróxido de potássio (KOH) e 45 g de óxido de cálcio (CaO), e reduziu-se a pó. Adicionou-se 100 mL de etanol ao almofariz. O volume foi transferido para um balão de 1 L, lavando-se o almofariz várias vezes com porções de etanol. Deitou-se no balão o restante etanol e deixou-se sob agitação magnética de um dia para o outro. No dia seguinte filtrou-se a solução;
- Solução padrão de ácido clorídrico (0,5 N);
- Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v).

Procedimento:

- Pesou-se em duplicado, para balões esmerilados, tomas de amostra de 2 g;
- Adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio e 4 pérolas de vidro reguladoras de ebulição a cada balão;
- Procedeu-se a destilação em refluxo (figura 2.7) durante 30 minutos, até completa saponificação da gordura. Deixou-se arrefecer durante 30 minutos;
- Adicionaram-se 4 gotas de fenolftaleína a cada balão e fez-se a titulação com solução padrão de ácido clorídrico 0,5 N;
- Em paralelo realizou-se um ensaio branco, sem amostra.



Figura 2.7 – Montagem para destilação em refluxo.

Cálculos:

O índice de saponificação é dado pela seguinte equação:

$$IS [mg\ KOH/g] = \frac{(V_b - V_a) \times N \times 56,11}{m} \quad (4)$$

em que,

V_b – volume de ácido clorídrico gasto no ensaio em branco (mL);

V_a – volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

N – normalidade do ácido clorídrico (N);

m – massa da toma da amostra (g);

56,11 – massa equivalente do KOH (g/eq).

2.4.4 Caracterização de uma gordura em ácidos gordos

2.4.4.1 Preparação de ésteres metílicos

Para fazer a avaliação qualitativa e quantitativa da composição de uma gordura em termos de ácidos gordos é feita uma análise cromatográfica após derivatização da amostra. O processo de tratamento prévio da amostra foi feito com base na norma EN ISO 5509, que inclui a saponificação dos glicéridos com hidróxido de sódio em metanol, seguida da conversão dos sabões em ésteres metílicos por reação com um complexo de trifluoreto de boro.

Reagentes:

- a. Solução metanólica de hidróxido de sódio (0,5 M) – dissolveu-se 2 g de hidróxido de sódio em 100 mL de metanol;
- b. Solução saturada de cloreto de sódio – dissolveu-se em água destilada cloreto de sódio em excesso;
- c. Solução metanólica de trifluoreto de boro (15%);
- d. Iso-octano para cromatografia;
- e. Sulfato de sódio anidro p.a..

Procedimento:

1. Pesou-se, em duplicado, 150 mg de amostra para balões de destilação de 50 mL;
2. Adicionou-se 4 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio e 6 pérolas de vidro reguladoras de ebulição;
3. Adaptou-se o refrigerante ao balão, tendo este sido colocado no banho termostático previamente aquecido a 85°C;
4. Levou-se à ebulição com refluxo (figura 2.8) durante 10 minutos, agitando levemente de minuto a minuto, para evitar a formação de um anel de hidróxido de sódio à volta do balão;
5. Adicionou-se, através do refrigerante, 5 mL de trifluoreto de boro e prosseguiu-se a ebulição durante 30 minutos;
6. Em seguida, através do refrigerante, adicionou-se 3 mL de iso-octano;
7. Retirou-se o balão do banho e, ainda quente, adicionou-se através do refrigerante 20 mL da solução saturada de cloreto de sódio;
8. Separou-se o balão do refrigerante, tapou-se e agitou-se fortemente durante cerca de 15 segundos;
9. De seguida, adicionou-se mais solução saturada de cloreto de sódio até o nível do líquido estar junto ao pescoço do balão;
10. Após a separação de fases, transferiu-se a camada superior de iso-octano para um frasco, passando por filtro de sulfato de sódio anidro, o que permitiu eliminar vestígios de água.



Figura 2.8 – Montagem onde se realizou a ebulição com refluxo.

2.4.4.2 Análise cromatográfica

O teor de ésteres metílicos é a quantidade total, em percentagem mássica, dos derivados éster metílico dos ácidos gordos presentes na amostra, previamente preparada como descrito na secção 2.4.4.1. A determinação é feita por cromatografia em fase gasosa de acordo com a norma EN ISO 5508.

Reagentes:

- a. n-Heptano;
- b. Heptadecanoato de metilo.

Procedimento:

1. Pesou-se 15 mg de padrão interno heptadecanoato de metilo (C 17:0) num tubo de vidro rolhado;
2. Adicionou-se 1,5 mL da amostra derivatizada e filtrada;
3. Agitou-se a mistura em agitador de vórtice até ficar com aspeto homogêneo e analisou-se por cromatografia gasosa.

Condições cromatográficas:

O cromatógrafo utilizado estava equipado com amostrador automático, detetor de ionização à chama (com ar e hidrogénio) e coluna capilar (Supelcowax 10, comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura de filme de 0,25 μm). A análise das amostras foi realizada nas seguintes condições:

- Temperatura inicial da coluna – 200°C (20 min);
- Taxa de aquecimento da coluna – 20°C/min;
- Temperatura final da coluna – 200°C (8 min);
- Temperatura do injetor – 250°C;
- Temperatura do detetor – 250°C;
- Pressão do gás de arrastamento (Hélio (N50)) – 6,0 psi.
- Volume de injeção – 1 μL .

Cálculos:

Depois de realizadas as análises cromatográficas analisaram-se os cromatogramas, de modo a obter valores para a área total, a área de padrão interno e a área de cada ácido gordo correspondente a um valor de tempo de retenção.

O teor de éster para cada tipo de ácido gordo é calculado por:

$$\text{Éster } [\% \text{ m/m}] = \frac{A_P}{A_T \times A_{PI}} \times 100 \quad (5)$$

onde,

A_P – área do pico do éster;

A_T – área total dos picos dos ésteres metílicos (de C_{14} a $C_{24:1}$);

A_{PI} – área do pico do padrão interno.

Para calcular o teor total de ésteres de ácidos gordos na amostra derivatizada aplicou-se a seguinte equação:

$$\text{Ésteres } [\% \text{ m/m}] = \frac{A_T - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{m_{PI}}{\frac{m_{amostra}}{2}} \times 100 \quad (6)$$

em que,

A_T – área total dos picos dos ésteres metílicos (de C_{14} a $C_{24:1}$);

A_{PI} – área do pico do padrão interno;

m_{PI} – massa de padrão interno pesada (mg);

$m_{amostra}$ – massa de amostra derivatizada (mg).

2.4.5 Determinação do teor de ésteres metílicos totais

As amostras resultantes das reações nos ensaios realizados, foram preparadas para análise do teor de ésteres tendo por base o procedimento descrito na norma EN 14103. O teor de ésteres metílicos corresponde à quantidade total, em percentagem mássica, dos vários compostos ésteres metílicos derivados de ácidos gordos (cadeias entre $C_{14:0}$ e $C_{24:0}$) na amostra.

A preparação das amostras para análise cromatográfica foi feita de modo diferente consoante se tratava de fase aquosa ou de fase orgânica.

2.4.5.1 Determinação na fase orgânica

Reagentes:

- Solução de padrão interno (10 mg/mL) – pesou-se 100 mg de heptadecanoato de metilo ($C_{17:0}$) que se solubilizou em n-heptano para um volume total de 10 mL.

Procedimento:

1. Pesou-se, em duplicado, 50 mg de amostra para frascos *vial*;
2. Adicionou-se 1 mL de solução padrão interno;
3. Homogeneizou-se a mistura em agitador de vórtice antes de se proceder à análise por cromatografia gasosa. Quando a mistura tinha um aspeto turvo, filtrou-se previamente por filtros de 13 mm de diâmetro e porosidade 0,45 µm (Acrodisc GHP; Pall Life Sciences). As condições da análise cromatográfica foram as referidas na secção 2.4.4.2.

Cálculos:

À semelhança dos cálculos descritos na secção 2.4.4.2, o teor de cada éster metílico é dado pela equação 5.

O cálculo do teor total de ésteres metílicos é dado por:

$$\text{Ésteres } [\% \text{ m/m}] = \frac{A_T - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{c_{Sol.PI} \times V_{Sol.PI}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (7)$$

onde,

A_T – área total dos picos dos ésteres metílicos (de C_{14} a $C_{24:1}$);

A_{PI} – área do pico do padrão interno;

$c_{Sol.PI}$ – concentração da solução padrão interno (mg/mL);

$V_{Sol.PI}$ – volume da solução padrão interno (mL);

$m_{amostra}$ – massa da amostra (mg).

2.4.5.2 Determinação na fase aquosa

Reagentes:

- a. Solução de padrão interno (10 mg/mL) – pesou-se 100 mg de heptadecanoato de metilo ($C_{17:0}$) que se solubilizou em n-heptano para um volume total de 10 mL.

Procedimento:

1. Em duplicado, pipetou-se 1 mL de amostra para frascos *vial*;
2. Procedeu-se à evaporação da amostra, em banho termostático a 85°C, durante cerca de 30 min;
3. Repetiram-se os dois passos anteriores;
4. Adicionou-se 1 mL de solução de padrão interno;
4. Homogeneizou-se a mistura em agitador de vórtice. Quando a mistura tinha um aspeto turvo, filtrou-se previamente por filtros de 13 mm de diâmetro e porosidade 0,45 µm (Acrodisc GHP; Pall Life Sciences). As condições da análise cromatográfica foram as referidas na secção 2.4.4.2.

Cálculos:

À semelhança dos cálculos descritos na secção 2.4.4.2, o teor de cada éster metílico é dado pela equação 5 e o cálculo do teor total de ésteres metílicos dado pela equação 7 da secção 2.4.5.1.

2.4.6 Determinação do teor de glicéridos

O teor de glicéridos (mono, di e triglicéridos) numa amostra foi determinado por cromatografia em fase gasosa, com base na norma europeia EN 14105. Para possibilitar a análise cromatográfica, os glicéridos foram previamente transformados em derivados sililados, na presença de piridina e MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtri fluoroacetamida).

Reagentes:

- a. n-Heptano;
- b. MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtri fluoroacetamida);
- c. Piridina;
- d. Solução de padrão interno para a determinação de glicéridos (8 mg/mL) – dissolveu-se 80 mg de 1,2,3-tricaproilglicerol (tricaprina) em 10 mL de piridina;

Procedimento:

1. Pesou-se, para um balão, 100 mg de amostra e diluiu-se em 50 mL de n-heptano;
2. Pipetou-se 10 mL da amostra diluída para um tubo rolhado;
3. Colocou-se o tubo em banho termostático, previamente aquecido a 85°C, até se verificar total evaporação da fase líquida;
4. Adicionou-se 100 µl de solução de tricaprina (8 mg/mL) preparada em piridina (solução padrão interno 2);
5. Juntou-se 100 µl de MSTFA;
6. Agitou-se a mistura em vórtice e deixou-se repousar por 15 minutos;
7. Juntou-se 8 mL de n-heptano, voltou-se a agitar a mistura e procedeu-se à análise cromatográfica.

Condições cromatográficas:

O cromatógrafo utilizado estava equipado com detetor de ionização à chama (com ar e hidrogénio) e coluna capilar (SPB-1 TG) com comprimento de 15 m, diâmetro interno de 0,53 mm e espessura de filme de 0,1 µm. A análise das amostras foi realizada nas seguintes condições:

- Temperatura inicial da coluna – 50°C (1 min);
- Taxa de aquecimento da coluna – 15°C/min;
- Temperatura da coluna – 180°C;
- Taxa de aquecimento da coluna – 7°C/min;
- Temperatura da coluna – 230°C (1 min);
- Taxa de aquecimento da coluna – 10°C/min;
- Temperatura final da coluna – 320°C (10 min);
- Temperatura do injetor – 300°C;
- Temperatura do detetor – 320°C.
- Volume de injeção – 1 µL.

Cálculos:

A massa de cada tipo de glicéridos foi obtida a partir da área cromatográfica por construção de curvas de calibração externa com soluções padrão de monoleína, monoestearina e monopalmitina, dioleína e trioleína em piridina (0,5 mg/mL). Assim, o teor de mono, di e triglicéridos foi calculado pelas seguintes equações:

$$MG [\% m/m] = \frac{\overline{M}_{MG}}{m} \times 100 \quad (8)$$

onde,

\overline{M}_{MG} – valor médio da massa de monoglicéridos obtido para a soma das áreas dos picos detetados na zona relativa a esta classe de compostos (monopalmitina, monoleína e monoestearina) (mg);

m – massa da toma de amostra (mg).

$$DG [\% m/m] = \frac{\overline{M}_{DG}}{m} \times 100 \quad (9)$$

onde,

\overline{M}_{DG} – valor médio da massa de diglicéridos obtido para a soma das áreas dos picos detetados na zona relativa a esta classe de compostos (dioleína) (mg);

m – massa da toma de amostra (mg).

$$TG [\% m/m] = \frac{\overline{M}_{TG}}{m} \times 100 \quad (10)$$

onde,

\overline{M}_{TG} – valor médio da massa de triglicéridos obtida para a soma das áreas dos picos detetados na zona relativa a esta classe de compostos (trioleína) (mg);

m – massa da toma de amostra (mg).

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização das matérias-primas

Para a produção de biodiesel por via química são necessários catalisadores e matérias-primas com elevado teor de glicéridos e/ou ácidos gordos. Assim, o trabalho iniciou-se com a recolha e/ou aquisição de diversas matérias-primas glicéricas residuais e de catalisadores heterogêneos do tipo resina de troca iónica.

3.1.1 Resíduos glicéricos

Para este trabalho foram utilizadas três gorduras de origem animal e um óleo vegetal, óleo de bagaço de azeitona (OBA), gentilmente cedidos por várias empresas (secção 2.1.1). As amostras de gordura animal tinham diferentes proveniências: uma correspondia a gordura de aves (GLA15; líquida) e as outras duas correspondiam a gorduras sólidas (GSA5 e GSA65) resultantes do processamento de animais de várias espécies classificados como materiais das categorias 3 e 1. Após a recolha das diversas matérias-primas o primeiro passo foi a sua caracterização em termos físico-químicos relativamente a algumas propriedades importantes para o processo de conversão em biodiesel (tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Caracterização dos resíduos glicéricos.

Resíduo glicérico	GLA15	GSA5	GSA65	OBA
Teor de humidade e matérias voláteis [% (m/m)]	0,34	0,04	1,11	0,59
Índice de acidez [mg KOH/g]	15,43	5,16	65,24	14,26
Índice de saponificação [mg KOH/g]	182	172	180	183

Analisando a tabela 3.1 verifica-se que os valores obtidos para o teor de humidade e matérias voláteis das quatro matérias-primas apresentam ligeiras diferenças, nomeadamente no caso da GSA65 cujo valor é o mais elevado (1,11 %). Este valor pode ser explicado pelo facto de esta gordura ser resultante do tratamento de resíduos de categoria 1 provenientes de centros convencionais de recolha de cadáveres de animais de criação e domésticos, de subprodutos de origem animal (carne e peixe) rejeitados por intervenção médica veterinária e de lamas oriundas de centros de tratamentos de águas residuais (site ETSA (<http://www.etsa.pt/>), 2013), isto é de uma grande variedade de resíduos que apresentam um maior teor de humidade. GLA15 e GSA5 são resíduos resultantes do tratamento de subprodutos de origem animal de categoria 3, que incluem essencialmente carcaças e partes de animais não comerciais e o OBA é resultante da extração de óleo de um subproduto da indústria do azeite.

Segundo Alptekin e Canakci (2011) a gordura de galinha possui cerca de 0,3% de humidade e matérias voláteis na sua constituição, valor muito idêntico ao valor obtido para a GLA15. Resultados da mesma ordem de grandeza dos obtidos neste trabalho foram reportados por Encinar *et al.* (2011) referindo teores de humidade e matérias voláteis de 0,08%, 0,13% e 0,12% para gorduras de diferentes tipos.

É necessário ter em atenção o teor de humidade presente nas matérias-primas, pois a presença de água pode reduzir a eficácia do catalisador, principalmente em reações convencionais de transesterificação catalítica (catálise básica), sendo aconselhável que o mesmo não seja superior a 0,10% (Demirbas, 2009). Além disso, a presença de água promove ainda a hidrólise e oxidação, que provocam o aumento do teor de ácidos gordos livres nas matérias-primas (Montefrio *et al.*, 2010).

Um outro parâmetro muito importante a considerar é o índice de acidez, que traduz a quantidade de ácidos gordos livres presente na matéria-prima, e de cujo valor depende a escolha do processo de produção, que poderá incluir um passo de pré-tratamento da matéria-prima antes da sua conversão em biodiesel. O teor de ácidos gordos livres não deve exceder 1%, ou seja, 2 mg KOH/g, para garantir a

conversão completa da matéria-prima em biodiesel quando se utiliza o processo tradicional de transesterificação básica (Montefrio *et al.*, 2010; Diaz-Felix *et al.*, 2008).

É possível verificar na tabela 3.1 que os valores de índice de acidez obtidos são superiores ao limite máximo que permite a total conversão em biodiesel por catálise básica sem perdas elevadas de rendimento, perspetivando-se a aplicação de um pré-tratamento de esterificação. Os valores obtidos para este parâmetro apresentam uma grande amplitude, entre 5,16 mg KOH/g (GSA5) e 65,24 mg KOH/g (GSA65), permitindo assim, neste trabalho, o estudo de matérias-primas com teores de ácidos gordos livres muito distintos. Verifica-se ainda que o índice de acidez da GLA15 e do OBA são próximos, apesar de serem resíduos com origens bem distintas.

Tal como referido para o caso do teor de humidade e matérias voláteis, também o elevado índice de acidez da GSA65 pode ser explicado pelo facto de ser uma gordura proveniente de cadáveres completos, enquanto a GSA5 resulta da transformação e revalorização de materiais de categoria 3, nomeadamente ossos, aparas de retalho, gorduras diversas e extremidades de animais não comerciais. A GLA15 (15,43 mg KOH/g) apesar de também ter origem em subprodutos de categoria 3, os mesmos são de origem avícola (frangos, patos e perus), e incluem penas, o que poderá contribuir para um índice de acidez mais elevado. O valor de índice de acidez obtido para o OBA (14,26 mg KOH/g) pode ser explicado pelo facto de este ter origem em bagaço de azeitona, subproduto que apresenta geralmente uma elevada acidez devido, entre outros fatores, aos dilatados intervalos de tempo de processamento. No entanto, Ouachab e Tsoutsos (2012) referem no seu trabalho a utilização de óleo de bagaço de azeitona bruto com um índice de acidez muito mais elevado (53 mg KOH/g) que o utilizado neste trabalho. Já relativamente a amostras de gordura de galinha, Alptekin e Canakci (2011) apresentam um índice de acidez mais elevado (26,89 mg KOH/g) comparativamente com a GLA15.

Em relação ao índice de saponificação, os valores obtidos (tabela 3.1) não variam muito (entre 172 mg KOH/g e 183 mg KOH/g). No entanto, verifica-se que as gorduras sólidas (GSA5 e GSA65) são as que apresentam os valores mais baixos (172 mg KOH/g e 180 mg KOH/g, respetivamente), ao passo que os resíduos líquidos (GLA15 e OBA), apesar de diferentes origens, apresentam os valores mais elevados (182 mg KOH/g e 183 mg KOH/g, respetivamente). Na bibliografia, os valores de índice de saponificação são também semelhantes aos obtidos. Karmakar *et al.* (2010) apresentam valores de 198,0 mg KOH/g e 198,4 mg KOH/g para sebo e óleo alimentar usado, respetivamente, e Encinar *et al.* (2011) apresentam como índice de saponificação, de gorduras de diferentes tipos, valores entre 189 mg KOH/g e 186 mg KOH/g.

Para além dos parâmetros referidos na tabela 3.1, as matérias-primas em estudo foram também caracterizadas em termos do perfil de ácidos gordos (tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Perfil de ácidos gordos dos resíduos glicerídicos (n.d. – não detetado).

Resíduo glicerídico		GLA15	GSA5	GSA65	OBA
Ácidos gordos [% (m/m)]	C14:0	n.d.	1,81	2,28	n.d.
	C16:0	23,16	24,20	24,75	15,54
	C16:1	5,05	2,50	2,40	0,70
	C18:0	5,94	14,73	19,20	n.d.
	C18:1	44,52	41,89	38,13	67,43
	C18:2	16,81	9,14	7,05	12,03
	C18:3	0,94	0,51	0,52	0,72
	C20:0	0,58	0,15	0,22	0,58
	C20:1	0,14	n.d.	n.d.	n.d.
	Outros	2,88	5,08	5,46	3,00
	Saturados	29,67	40,89	46,44	16,12
	Insaturados	67,45	54,04	48,10	80,88

Pela análise da tabela 3.2 é possível constatar que o ácido oleico (C18:1) é o principal constituinte de todas as amostras. Na GSA5 e na GSA65 encontra-se também uma percentagem elevada de ácido palmítico (C16:0) e de ácido esteárico (C18:0), e no caso da GLA15 e do OBA, de ácido palmítico (C16:0) e de ácido linoleico (C18:2).

Na bibliografia é possível encontrar dados de matérias-primas muito idênticas (tabela 3.3) à GLA15 e ao OBA. Comparando a GLA15 com gordura de galinha (Alptekin e Canakci, 2011) e o OBA com o óleo de bagaço de azeitona bruto (Ouachab e Tsoutsos, 2012), verifica-se uma semelhança no perfil de ácidos gordos e nos principais constituintes, para ambos os casos. Quanto à GSA5 e GSA65, quando comparadas com outros resíduos como o óleo alimentar usado (*yellow grease* - gordura utilizada para cozinhar, cujo teor de ácidos gordos livres não ultrapassa os 15% (Montefrio *et al.*, 2010)), a *brown grease* (gordura recuperada das canalizações dos sistemas que processam óleos vegetais e gorduras animais, e cujo teor de ácidos gordos livres é superior a 15% (Montefrio *et al.*, 2010)) e o sebo (tabela 3.3), é possível encontrar algumas semelhanças relativamente aos principais ácidos gordos constituintes, e na distribuição de ácidos gordos entre a GSA5 e o óleo alimentar usado e entre a GSA65 e o sebo.

Tabela 3.3 - Perfil de ácidos gordos de resíduos glicerídicos referenciados.

Resíduo glicerídico		Gordura de galinha (Alptekin e Canakci, 2011)	<i>Yellow grease</i> (Karmakar <i>et al.</i> , 2010)	<i>Brown grease</i> (Alptekin e Canakci, 2011)	Sebo (Karmakar <i>et al.</i> , 2010)	Óleo de bagaço de azeitona bruto (Ouachab e Tsoutsos, 2012)
Ácidos gordos [% (m/m)]	C16:0	19,82	17,4	22,83	24-32	13,00
	C16:1	3,06	-	3,13	-	0,94
	C18:0	6,09	12,4	12,54	20-25	3,00
	C18:1	37,62	54,7	42,36	37-43	70,00
	C18:2	31,59	8,0	12,09	2-3	11,5
	C18:3	1,45	0,7	0,82	-	0,73

Todos os resíduos estudados apresentam maioritariamente na sua constituição ácidos gordos insaturados. No entanto a GSA5 e a GSA65 possuem uma elevada concentração de ácidos gordos saturados, razão pela qual se apresentam no estado sólido à temperatura ambiente, ao contrário da GLA15 e do OBA.

Analisando ainda o perfil de ácidos gordos das várias matérias-primas é possível prever algumas das características do biodiesel obtido a partir das mesmas. Os perfis de ácidos gordos da GLA15 e do OBA (tabela 3.2) indicam que o biodiesel produzido a partir destes resíduos poderá ter um baixo valor de índice de cetano, de viscosidade e de densidade relativa, devido à presença de uma maior concentração em componentes mais insaturados, assim como um baixo valor de ponto de turvação e de temperatura limite de filtrabilidade e fraca estabilidade oxidativa, como resultado da baixa concentração em ácidos gordos saturados. Comparando a GLA15 e o OBA com a GSA5 e a GSA65 é possível pressupor que o biodiesel a que estes últimos dão origem possua melhor estabilidade oxidativa e um ponto de turvação e uma temperatura limite de filtrabilidade superiores, pois além de serem compostos por uma elevada fração de ácidos gordos insaturados, possuem igualmente uma elevada fração de ácidos gordos saturados (Karmakar *et al.*, 2010; Canakci e Sanli, 2008). É importante também referir que, para todos os resíduos, a percentagem de ácido linolénico (C18:3) é muito baixa e não foi detetada a presença de ácidos gordos polinsaturados de 4 ou mais ligações duplas, estando estes parâmetros dentro dos limites definidos pela norma europeia de qualidade de biodiesel, EN 14214.

Ao longo do trabalho a determinação do índice de acidez das matérias-primas foi repetida periodicamente para avaliar eventuais alterações ao longo do tempo, permitindo a correção das quantidades de reagentes a usar em cada ensaio uma vez que, em geral, estas são definidas em função do teor de ácidos gordos livres na matéria-prima.

Pela análise da tabela 3.4 verifica-se que todos os resíduos sofreram alguma variação do valor do índice de acidez com o decorrer do tempo, sendo que as maiores variações ocorreram na GLA15 (3,05 mg KOH/g) e no OBA (8,04 mg KOH/g), resíduos cujo índice de acidez inicial era idêntico e de valor não muito elevado. Por outro lado, a GSA5 e a GSA65, cujos valores de índice de acidez inicial apresentavam o mínimo e o máximo dos resíduos analisados, respetivamente, sofreram variações muito pequenas.

Tabela 3.4 – Variação do índice de acidez das matérias-primas ao longo do estudo.

Resíduo glicerídico \ Índice de acidez [mg KOH/g]	Mês 0	Mês 1	Mês 4
GLA15	15,43	17,00	18,47
GSA5	5,16	-	5,52
GSA65	65,24	-	65,42
OBA	14,26	-	22,30

A variação do índice de acidez de uma matéria-prima ao longo do tempo pode ser devida às condições de armazenamento, uma vez que a exposição a elevadas temperaturas, à luz, ao ar e a humidade promovem hidrólise e oxidação dos glicéridos conduzindo à formação de ácidos gordos livres e acelerando a degradação das matérias-primas. Yoshida *et al.* (1992), por exemplo, verificaram que a exposição a elevadas temperaturas de óleo de soja com diferente teor de ácidos gordos livres, provocava o aumento do índice de acidez. Do mesmo modo, Montefrio *et al.* (2010) referem que os lípidos de farelo de arroz, armazenados a temperatura ambiente, sofrem hidrólise aumentando em cerca de 76% o teor de ácidos gordos livres, num período de tempo de 6 meses, pela variação de temperatura, tendo observado que a cada aumento de 10°C da temperatura, a taxa de hidrólise duplica. Para além disso, estudos realizados por Neidleman (1987) sugerem uma relação inversa entre a temperatura e a insaturação, isto é, o aumento da temperatura provoca a saturação das matérias-primas, contribuindo para a degradação das mesmas.

Os resíduos em estudo foram todos armazenados nas mesmas condições, à temperatura ambiente, em recipientes fechados e em local com pouca luz. Contudo, a temperatura ambiente não foi sempre constante devido, principalmente, às variações sazonais da mesma, sendo esse o fator que mais poderá ter contribuído para o aumento do índice de acidez no decorrer do trabalho. No entanto, como todos os resíduos estiveram armazenados nas mesmas condições, a variação da temperatura ambiente por si só não explica as diferenças verificadas nas variações mensais. Assim sendo, esta variação deverá também estar relacionada com os diferentes constituintes das matérias-primas, uma vez que os resíduos mais insaturados são mais propensos à oxidação (Bellaver e Zanotto, 2004), como é o caso da GLA15 e do OBA (67,45% e 80,88%, respetivamente; tabela 3.2).

3.1.2 Resinas

Como catalisadores da esterificação dos ácidos gordos livres presentes na matérias-primas em estudo, foram utilizadas as resinas de troca iónica: Amberlyst 15 (A 15), Amberlyst 36 (A 36), Amberlyst 70 (A 70), Amberlyst BD 20 (A BD 20) e Dowex 50WX8 (D) (tabela 3.5). Fisicamente, todas estas resinas são apresentadas em forma de pérolas, com diferente tamanho e cor e, como seria de esperar, diferentes propriedades (tabela 3.5).

As resinas Amberlyst são catalisadores à base de polímeros, com diferentes propriedades e porosidades, e cujo grupo funcional é geralmente do tipo ácido sulfúrico (<http://www.amberlyst.com/sac.htm>, 2013).

A resina Amberlyst 15 tem diversas aplicações, graças à sua estrutura de poros abertos e excelente estabilidade física, térmica e química, e apresenta ainda, uma maior resistência a oxidantes, quando comparada com outras resinas poliméricas (site sobre Amberlyst 15 wet, 2013). Já a Amberlyst 36 foi desenvolvida especificamente para processos de catálise heterogénea. O seu processo de produção confere-lhe uma elevada concentração de grupos ácidos e melhor estabilidade térmica (site sobre Amberlyst 36 wet, 2013). A utilização da Amberlyst 70 é indicada em reações de catálise heterogénea a elevadas temperaturas (site sobre Amberlyst 70, 2013) assim como a resina Amberlyst BD 20 é mais indicada para reações de esterificação na produção de biodiesel (site sobre Amberlyst BD 20, 2013b). Todas estas resinas Amberlyst apresentam como vantagens: (1) excelente estabilidade térmica, (2) elevada atividade catalítica, (3) resistência à formação de depósitos, (4) resistência superior a choques

térmicos, mecânicos e osmóticos, (5) vida útil longa, (6) baixa lixiviação e (7) poderem ser utilizadas em meios aquosos e não-aquosos (site Dow sobre Amberlyst 70, 2013). A resina Amberlyst BD 20 apresenta ainda como vantagens, segundo a empresa que a comercializa, a possibilidade da utilização com matérias-primas de baixo custo, maior flexibilidade do processo, maior produção de biodiesel e melhor qualidade do biodiesel e glicerol (maior grau de pureza), permitindo assim um processo simples e seguro (site sobre Amberlyst BD 20, 2013a).

Tabela 3.5 – Propriedades das resinas de acordo com informação dos fornecedores (DVB – divinilbenzeno).

Resina	Amberlyst 15	Amberlyst 36 wet	Amberlyst 70	Amberlyst BD 20	Dowex 50WX8
Aspeto físico	Pérolas opacas de cor cinzenta	Pérolas opacas de cor preta	Pérolas esféricas de cor castanho escuro	Pérolas esféricas, translúcidas de cor âmbar	Malha de partículas finas de cor bege
Tipo	Fortemente ácida	Fortemente ácida	Fortemente ácida	Ácida	Fortemente ácida
Estrutura	Macroporosa	Macroporosa	Macroporosa	Gel	Gel
Matriz	Estireno-DVB	-	-	Poliestireno	-
Grupo funcional	Ácido sulfónico	Ácido sulfónico	Ácido sulfónico	-	Ácido sulfónico
Forma iónica	Hidrogénio	Hidrogénio	Hidrogénio	Hidrogénio	Hidrogénio
Concentração de centros ativos [eq/kg]	≥ 4,7	≥ 5,40	≥ 2,55	4,8	4,8
Humidade [%]	52-57	51-57	53-59	74-84	50-58
Tamanho efetivo das partículas [mm]	0,60 – 0,85	0,60 – 0,85	0,50	-	0,3 – 0,5
Área de superfície [m ² /g]	53	33	36	-	-
Diâmetro médio poro [nm]	30	24	22	-	-
Volume total poro [mL/g]	0,40	0,20	-	-	-
Temperatura máxima operacional [°C]	120	150	190	-	150

Tal como no caso das matérias-primas, as resinas escolhidas foram igualmente caracterizadas em termos físico-químicos, nomeadamente em relação ao teor de água e à capacidade catalítica, traduzida em disponibilidade de hidrogeniões. Estas determinações, para permitir comparações, foram realizadas usando os métodos anteriormente referidos para as matérias-primas, sendo os valores obtidos apresentados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Parâmetros analisados nas resinas estudadas.

Resina	A 15	A 36	A 70	A BD 20	D
Teor de humidade e matérias voláteis [% (m/m)]	21,31	51,91	51,95	73,76	49,23
Índice de acidez [mg KOH/g]	218,97	149,62	62,68	61,16	142,07

Pela análise da tabela apresentada, observa-se que a resina com o teor de humidade e matérias voláteis mais elevado é a A BD 20 (73,76%) e que a resina A 15 é a que apresenta o valor mais baixo para este parâmetro (21,31%). Relativamente às restantes, A 36, A 70 e D, este parâmetro apresenta valores muito próximos.

Quanto ao índice de acidez, a resina que se apresenta como sendo a mais ácida é a A 15 (218,97 mg KOH/g), seguida das resinas A 36 e D, cujos resultados são semelhantes (cerca de 140 mg KOH/g). As resinas menos ácidas são a A 70 e a A BD 20, que apresentam valores de índice de acidez da mesma ordem de grandeza, cerca de 60 mg KOH/g. Segundo os dados disponibilizados pelos fornecedores (tabela 3.5), todas as resinas à exceção da A BD 20 são fortemente ácidas, apresentando as resinas A 15, A 36 e D teores similares de hidrogeniões e de humidade. No entanto, a resina A15 testada apresenta uma concentração de centros activos muito mais elevada, devido essencialmente ao facto de se encontrar muito mais seca.

3.2 Escolha da resina mais adequada para esterificação de gorduras

Como referido na secção 3.1.1, as matérias-primas recolhidas destacam-se pelo elevado teor de ácidos gordos livres, o que impede a utilização do processo tradicional de catálise básica para a produção de biodiesel com bom rendimento. Assim, dever-se-ia optar por um processo de catálise ácida, geralmente demasiado moroso, pelo que a opção mais viável será submeter estas matérias-primas a um pré-tratamento de esterificação ácida antes da conversão final dos glicéridos por transesterificação básica. Desta forma, foram avaliadas as eficiências das várias resinas para a catálise ácida heterogênea dos vários resíduos em estudo, com o objetivo de identificar a mais adequada para promover a redução do índice de acidez e a consequente produção de ésteres metílicos.

3.2.1 Efeito do tipo de resina

Neste estudo foram realizados cinco ensaios para cada matéria-prima, fazendo variar o catalisador utilizado. De referir que os ensaios foram realizados a 55°C, 200 rpm, durante 23h e com uma razão molar MeOH:FFA de 40:1 e uma massa de resina equivalente, em hidrogeniões disponíveis, a 19,4% (m/m) FFA em ácido sulfúrico. A escolha destas condições baseou-se em estudos prévios de otimização de catálise ácida homogênea realizados com ácido sulfúrico e gordura de aves (Torres, 2011).

Para cada ensaio avaliaram-se o teor de ésteres metílicos formados e o índice de acidez total final. Em ambos os casos os valores finais tiveram em consideração a determinação realizada nas 2 fases líquidas do sistema pois ocorre transferência/partição quer de ésteres quer de ácidos livres para a fase do metanol.

Assim, na figura 3.1 são apresentadas a redução do índice de acidez global e a formação de ésteres metílicos provocadas por cada resina em cada tipo de resíduo. Pela análise dos gráficos é possível ordenar decrescentemente as resinas quanto à sua eficácia, sendo a A 15 a mais eficaz, seguida da A 70, da A 36, da A BD 20 e da D. A única exceção foi observada para a amostra GLA15, em que se verificou uma maior eficácia da resina A BD 20 em relação à A 36. Desta forma, e para todos os resíduos, a resina que apresenta melhores resultados em termos de redução de índice de acidez é, sem dúvida, a resina A 15, que apresenta uma redução de índice de acidez de 89,09% para a GSA65, 70,09% para a GLA15, 55,56% para o OBA e 21,36% para a GSA5. Por outro lado, é também evidente que a resina menos eficaz na redução do índice de acidez, para todas as matérias-primas, é a D, com uma redução de índice de acidez de 3,87% para a GSA65, 5,28% para a GLA15 e 8,16% para o OBA, não se tendo observado qualquer efeito apreciável para a GSA5.

Comparando com outros autores (Park *et al.*, 2010b) observa-se, no entanto, que estes obtiveram resultados mais promissores, pois conseguiram reduzir o índice de acidez de ácido oleico em 64% após 6h (de 6,7 mg KOH/g para 2,4 mg KOH/g), embora que para um óleo ácido apenas reduzissem 25% (de 10,1 mg KOH/g para 7,6 mg KOH/g) utilizando como catalisador a resina A 15. Nesse trabalho, ao comparar o efeito das resinas A 15 e A BD 20 para a esterificação dos ácidos gordos livres de óleo de soja, ácido oleico e gordura verificaram uma tendência similar à observada no presente estudo, pois a maior taxa de redução de teor de ácidos gordos livres é provocada pela resina Amberlyst 15. Já com catalisadores homogêneos os resultados são, em geral, melhores e, por exemplo, Montefrio *et al.* (2010) estudaram a redução do índice de acidez ao longo do tempo (0-48h) numa mistura de óleos alimentares e gorduras, através do processo de esterificação utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador. Ensaios realizados à temperatura de 50°C, 350 rpm de agitação, razão molar de 20:1, e uma concentração de catalisador de 10% permitiram baixar o índice de acidez em aproximadamente 98%, após 8h de reação. Em outro estudo, do processo de esterificação de três gorduras com diferentes teores de ácidos gordos livres (4,9% a 13,5% FFA), utilizando ácido *p*-tolueno-sulfónico, como catalisador, numa concentração de 1%, razão molar de 6:1, e a 65°C durante 2h, foi possível reduzir o índice de acidez para valores aproximados ou inferiores a 2 mg KOH/g (Encinar *et al.*, 2011).

Analisando novamente a figura 3.1 observa-se que todas as resinas, à exceção da D, que no geral teve um efeito negligível, provocam uma maior queda do índice de acidez quanto mais elevado for o valor

inicial, ou seja, verificam-se percentagens de redução superiores para a GSA65, seguida da GLA15 e OBA, e menores percentagens de redução para a GSA5. Quanto à GLA15 e ao OBA, cujos valores iniciais de índice de acidez são próximos, com o da GLA15 ligeiramente superior, esta dependência só se verifica para a A 15 e para a A BD 20.

Montecito *et al.* (2010) também verificaram que quanto maior o teor de ácidos gordos livres da matéria-prima em estudo, maior a taxa de redução do índice de acidez, pois ao comparar a percentagem de redução de índice de acidez para matérias-primas com 5%, 10% e 20% de teor de ácidos gordos livres, detetaram uma redução tanto maior quanto maior o teor de ácidos gordos livres (89,4%, 93,8% e 97,0%, respetivamente). O mesmo tipo de comportamento foi constatado por Encinar *et al.* (2011).

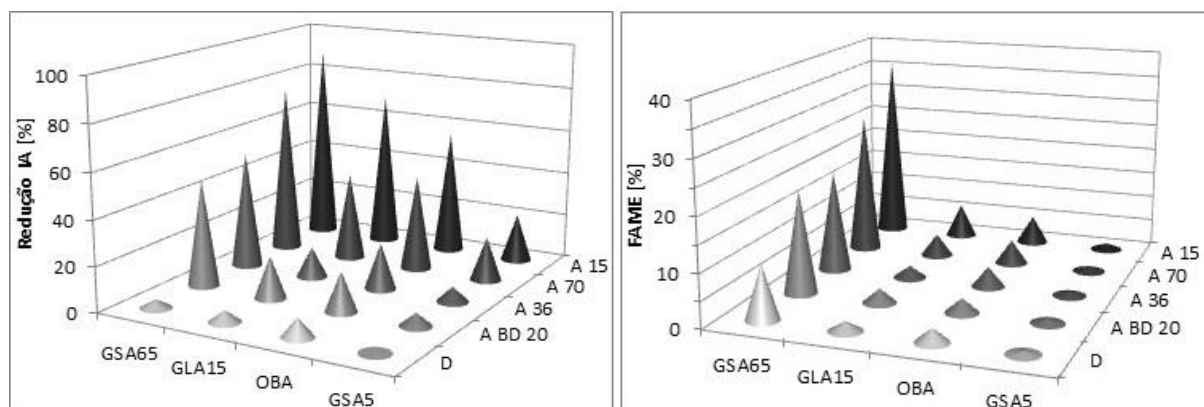


Figura 3.1 - Efeito do tipo de resina na redução do índice de acidez e na formação de ésteres metílicos por catálise ácida heterogênea de resíduos glicéricos (RM_{MeOH:FFA} = 40; Q_{resina} = 0,56 mol H⁺/mol FFA; t=23h; T=55°C; 200 rpm).

Analisando também as resinas quanto à sua eficácia na conversão dos ácidos gordos livres presentes nas matérias-primas em ésteres metílicos (figura 3.1), é possível verificar, como seria de esperar, tendências semelhantes às observadas para a redução de índice de acidez, apresentando-se a resina A 15 como a mais eficaz, com conversões de 35,8% para a GSA65, 6,5% para a GLA15, 5,4% para o OBA e 1,2% para a GSA5. A resina menos eficaz é a D, com conversões de 10,3% para a GSA65, 1,9% para a GLA15, 2,6% para o OBA e 0,6% para a GSA5.

De um modo geral, e à semelhança do índice de acidez, verifica-se que todas as resinas promovem uma maior formação de ésteres nos resíduos cujo teor de ácidos gordos livres é superior isto é, obtêm-se melhores resultados para a GSA65, seguida da GLA15 e OBA e, por fim, para a GSA5.

Desta forma, a resina mais eficaz quanto à redução do índice de acidez, e consequente produção de ésteres metílicos, para todas as matérias-primas estudadas, foi a resina Amberlyst 15 (A 15).

3.2.2 Influência do tempo de reação

Após a escolha da resina A 15 como a mais adequada a utilizar nas reações de esterificação para os resíduos em questão, e dado que para prosseguir a produção de biodiesel seria necessário reduzir o IA da gordura para valores menores do que 2 mg KOH/g, foi estudado o comportamento da resina ao longo do tempo para determinar qual a duração necessária para o processo, aplicando as mesmas condições reacionais que na secção 3.2.1. Este estudo foi realizado apenas com a GLA15 e a GSA5, pois o OBA possui um valor de IA similar à GLA15 e a GSA65 é a que apresenta maior reatividade. Os resultados são apresentados na figura 3.2 e os valores de índice de acidez referenciados ao peso de matéria-prima no sistema para tornar mais fácil a comparação, já que o volume de fase aquosa é sempre menor que o da fase orgânica (gordura).

Neste estudo (figura 3.2) é de notar que a variação do índice de acidez do sistema está de acordo com o esperado, ou seja, ao longo do tempo o índice de acidez diminui por ação da resina. Para além disso,

no caso da gordura GLA15 (figura 3.2 (a)), o índice de acidez em ambas as fases apresenta descidas sincronizadas ao longo do tempo traduzindo o ajuste da partição dos ácidos gordos livres restantes. Verifica-se ainda que a descida do índice de acidez do sistema é mais acentuada até cerca das 30h, situação que pode ser explicada pelo facto de até esse tempo o índice de acidez ser ainda muito elevado, enquanto que, após atingir valores baixos, diminui a taxa de redução.

No caso do estudo com a GSA5 (figura 3.2 (b)) não se verifica concordância total na variação do índice de acidez do sistema, pois apenas o índice de acidez da fase orgânica reduz ao longo do tempo, enquanto o índice de acidez na fase aquosa apresenta apenas pequenas oscilações, parecendo até aumentar ligeiramente após as 23h.

Como seria de esperar, à medida que o índice de acidez do sistema reduz, a produção de ésteres aumenta (figura 3.2), pois os ácidos livres são convertidos em ésteres, tendo sido obtida uma conversão máxima de 11,7% em ésteres após 48h de reacção para a GLA15 e cerca de 1,8% para a GSA5 após 33h. O facto de a GSA5 ter um índice de acidez mais baixo pode ser também a razão pela qual se verificaram oscilações, incluindo o aumento do índice de acidez na fase aquosa e a diminuição da produção de ésteres no período mais longo de ensaio, uma vez que se trabalhou com valores mais susceptíveis a erros.

À semelhança do que se constatou nos perfis temporais para a GLA15 e a GSA5, também Gan *et al.* (2012) observaram uma elevada taxa de redução do índice de acidez nos instantes iniciais da reacção de esterificação de óleo alimentar usado na presença de Amberlyst 15, com uma concentração de 4%, a 65°C, atingindo uma redução máxima um pouco acima dos 60% em 60 minutos de reacção. No entanto, e apesar da curta duração da reacção relativamente ao estudo aqui apresentado, não obtiveram reduções de índice de acidez suficientes para permitir uma fase seguinte de transesterificação.

Neste trabalho, a melhor redução de acidez para a GLA15 foi conseguida no ensaio de 48h, cujo resultado final para o índice de acidez da gordura tratada (fase orgânica) foi de 2,47 mg KOH/g, resultante de uma redução de aproximadamente 86% em relação ao índice de acidez inicial. No entanto, este valor também não satisfaz o limite máximo admissível para uma fase seguinte de transesterificação, tal como não ocorreu para a GSA5 cujo valor mais baixo de índice de acidez na fase orgânica que se conseguiu obter foi de 2,75 mg KOH/g em 48h de ensaio, reduzindo o índice de acidez inicial em cerca de 30%. Contudo não foram testados intervalos de tempo superiores a 48h por se considerar este tempo de reacção demasiado longo.

Apesar de as condições de ensaio serem iguais nos dois casos, com a GSA5 o resultado obtido foi pior que no estudo com GLA15. Esta situação sugere, mais uma vez, que quanto mais baixo é o índice de acidez da matéria-prima, menor é o efeito da resina.

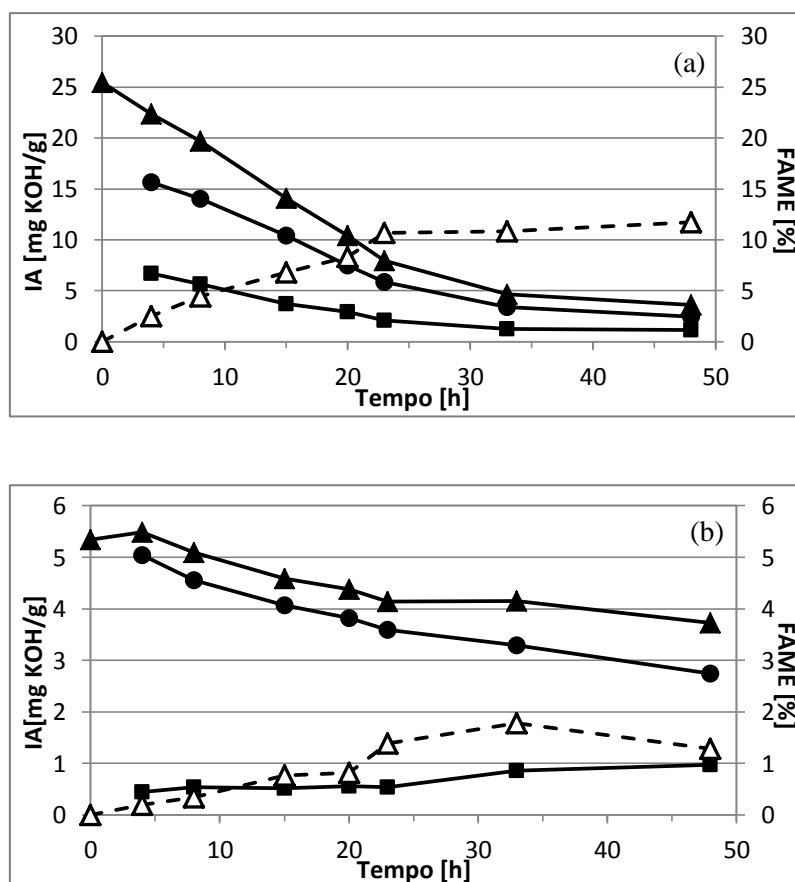


Figura 3.2 - Variação do índice de acidez do sistema (IA fase orgânica (●), IA fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (▲)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GLA15 (a) e GSA5 (b) com a resina A 15 ($RM_{MeOH:FFA} = 40$; $Q_{resina} = 0,56 \text{ mol H}^+/\text{mol FFA}$; $T=55^\circ\text{C}$; 200 rpm).

3.2.3 Otimização do processo de catálise heterogênea para a GLA15

Depois de escolhida a resina e tendo constatado que mesmo com tempos de reação de 48h não se conseguiam atingir níveis de redução que permitissem a posterior conversão dos glicéridos das gorduras por transesterificação básica, optou-se por continuar o trabalho realizando um estudo de otimização do processo de catálise heterogênea. Para tal recorreu-se ao planeamento de um desenho composto central (secção 2.3.3.1), para a matéria-prima que apresentou melhores resultados na secção 3.2.2, a GLA15, fazendo variar as condições dos ensaios de esterificação relativamente às quantidades de álcool (metanol; de 20:1 a 60:1) e de catalisador (A 15; de 0,43 a 1,44 mol H^+/g).

3.2.3.1 Desenho composto central 2^2

Tendo por base a tabela 2.1, foram realizados vinte e dois ensaios de esterificação heterogênea, onze dos quais com a duração de 3h e outros onze de 14h. Como referido anteriormente na secção 2.3.3.1, todos os ensaios foram avaliados quanto ao índice de acidez global do sistema (fase orgânica e aquosa) e à produção de ésteres metílicos. Neste último caso apenas se consideraram, desta vez, os ésteres metílicos presentes na fase orgânica, dado que o estudo anterior havia indicado que a partição dos ésteres pela fase aquosa era sempre muito reduzida nunca se atingindo valores superiores a 0,1% (m/m). Os valores obtidos para os vários ensaios do planeamento estão apresentados na tabela 3.8.

Tabela 3.7 – Índice de acidez final e quantidade de ésteres produzida nos ensaios do CCD para a esterificação ácida da gordura GLA15 após 3h e 14h.

	Ensaio	Catalisador [%]	RM MeOH:FFA	Índice de acidez [mg KOH/g]	FAME _{org} [%]	Tempo de reação [h]
Desenho (níveis -1/+1)	1	0,79	34,1:1	13,17	2,37	3
	2	1,29	34,1:1	12,84	2,32	
	3	0,79	54,1:1	10,90	2,85	
	4	1,29	54,1:1	10,15	3,17	
Expansão (níveis -1,414/+1,414)	5	0,43	40,0:1	14,12	1,91	
	6	1,44	40,0:1	13,36	2,04	
	7	0,93	20,0:1	15,69	1,54	
	8	0,93	60,0:1	12,25	2,36	
Ponto médio	A	0,93	40,0:1	12,60	2,10	
	B	0,93	40,0:1	12,62	2,03	
	C	0,93	40,0:1	13,70	1,97	
Desenho (níveis -1/+1)	1	0,79	34,1:1	7,25	4,68	14
	2	1,29	34,1:1	6,65	5,15	
	3	0,79	54,1:1	3,96	5,97	
	4	1,29	54,1:1	2,68	6,76	
Expansão (níveis -1,414/+1,414)	5	0,43	40,0:1	7,77	4,21	
	6	1,44	40,0:1	5,36	5,93	
	7	0,93	20,0:1	11,46	3,14	
	8	0,93	60,0:1	3,53	6,18	
Ponto médio	A	0,93	40,0:1	5,64	5,97	
	B	0,93	40,0:1	5,62	5,70	
	C	0,93	40,0:1	4,90	5,76	

Através do programa *Statistica* 8.0 procedeu-se ao processamento dos resultados obtidos de modo a avaliar o impacto das variáveis, razão molar e quantidade de catalisador, nas variáveis-resposta (índice de acidez e teor de ésteres metílicos). A tabela 3.9 apresenta os valores obtidos pelo método ANOVA e que dizem respeito aos efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) das variáveis estudadas no processo de esterificação da GLA15 em 3h e em 14h.

Tabela 3.8 – Efeito de cada variável independente e suas interações no processo de esterificação heterogênea de GLA15 em 3h e em 14h (C – catalisador; RM – razão molar; L – efeito linear; Q – efeito quadrático).

Parâmetro	Índice de acidez		Teor de ésteres metílicos		Tempo de reação [h]
	Efeito	p	Efeito	p	
Média	12,28351	0,000000	2,326847	0,000009	3
C (L)	-0,67738	0,328302	0,255795	0,333524	
C (Q)	0,22035	0,608861	-0,001825	0,991045	
RM (L)	-2,17830	0,014121	0,659208	0,035115	
RM (Q)	0,29114	0,502597	-0,002009	0,990141	
C (L) x RM (L)	-0,54554	0,563454	0,254607	0,483499	
Média	4,44586	0,000000	6,128875	0,000000	14
C (L)	-0,95563	0,002504	0,642916	0,001739	
C (Q)	0,53809	0,004711	-0,326278	0,005462	
RM (L)	-3,45011	0,000002	1,253182	0,000045	
RM (Q)	0,98082	0,000208	-0,511703	0,000561	
C (L) x RM (L)	-0,43440	0,157528	0,211414	0,255875	

Analisando a tabela 3.9 é possível verificar que no desenho composto central para 3h de reação, o parâmetro com mais influência na redução do índice de acidez e na produção de ésteres é a razão molar com dependência linear ($p < 0,02$ quanto à redução de índice de acidez e $p < 0,04$ quanto à produção de ésteres). O mesmo se observa para o desenho composto central após 14h. No entanto, é possível identificar também o efeito mais leve da concentração de catalisador com dependência linear, já que o efeito dos fatores quadráticos não apresenta relevância estatística ($p > 0,5$).

O tratamento dos resultados obtidos permitiu definir as equações polinomiais que descrevem a influência das variáveis estudadas e consequentemente fazer a representação gráfica das superfícies de resposta das variáveis-resposta em ambos os tempos de reação, tendo sido calculados também os respectivos coeficientes de regressão dos ajustes (tabela 3.9). Os valores dos coeficientes de regressão obtidos para o desenho composto central de 3h apresentam algum desajuste entre o modelo e os resultados experimentais, que é mais significativo para o teor de ésteres metílicos. No caso do desenho composto central de 14h, o mesmo não se verifica, uma vez que para ambas as variáveis-resposta se obtiveram coeficientes de regressão próximos de 1.

Tabela 3.9 - Equações polinomiais que definem a dependência dos valores de índice de acidez e de teor de ésteres obtidos da razão molar (MeOH:FFA) e da concentração de catalisador (C – catalisador; RM – razão molar; R^2 – coeficiente de regressão).

Equação polinomial	R^2	Tempo de reação [h]
$IA = 18,23315 - 0,17616 C - 0,12482 RM + 1,74070 C^2 + 0,00146 RM^2 - 0,10842 C RM$	0,75	3
$FAME = 2,62887 - 1,69544 C - 0,01871 RM - 0,01442 C^2 - 0,00001 RM^2 + 0,05060 C RM$	0,61	
$IA = 24,21803 - 6,91882 C - 0,51580 RM + 4,25084 C^2 + 0,00490 RM^2 - 0,08633 C RM$	0,99	14
$FAME = -3,80450 + 4,77752 C + 0,24490 RM - 2,57753 C^2 - 0,00256 RM^2 + 0,04202 C RM$	0,98	

Em seguida são apresentadas as representações gráficas das superfícies de resposta relativas à influência da razão molar e da quantidade de catalisador no valor do índice de acidez (a) e na produção de ésteres metílicos (b) por esterificação com A15 após 3h e 14h de reação (figuras 3.3 e 3.4).

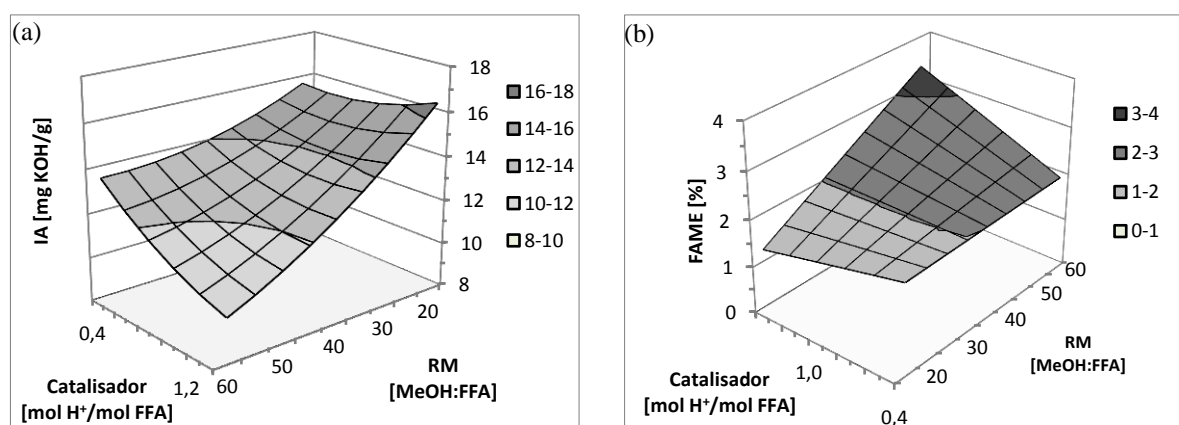


Figura 3.3 - Efeito da variação da quantidade de catalisador e da razão molar MeOH:FFA no índice de acidez (a) e na produção de ésteres metílicos (b) em reações de esterificação de GLA15 com A 15 ($T=55^{\circ}\text{C}$; 200 rpm; $t=3\text{h}$).

Relativamente ao desenho composto central para a duração de 3h de reação, verifica-se que o índice de acidez final (figura 3.3 (a)) é tanto mais baixo quanto maior for a razão molar e a quantidade de catalisador utilizados. No entanto, o valor mais baixo que se consegue obter nunca é inferior a 10 mg KOH/g, situando-se este valor muito aquém dos 2 mg KOH/g pretendidos, confirmando a necessidade de uma maior duração do processo. No que diz respeito ao teor de ésteres produzidos (figura 3.3 (b)), os resultados seguem também a mesma tendência, maior razão molar e maior quantidade de catalisador conduzem a melhores resultados, uma vez que a produção de ésteres está diretamente relacionada com a anulação da acidez por esterificação da matéria-prima, sendo possível atingir um valor máximo superior a 3%.

O desenho composto central para a duração de 14h de reação apresenta a mesma tendência que nos ensaios de 3h para ambas as variáveis dependentes, isto é, são obtidos melhores resultados quanto maior a razão molar e maior a quantidade de catalisador utilizadas. Quanto ao índice de acidez (figura 3.4 (a)), verifica-se que é possível obter nestas condições um resultado final ligeiramente superior a 2 mg KOH/g, valor mais favorável para a continuação da conversão da matéria-prima por

transesterificação básica. Como seria expectável, também o teor de ésteres formados (figura 3.4 (b)) se apresentou superior atingindo um valor próximo de 7%.

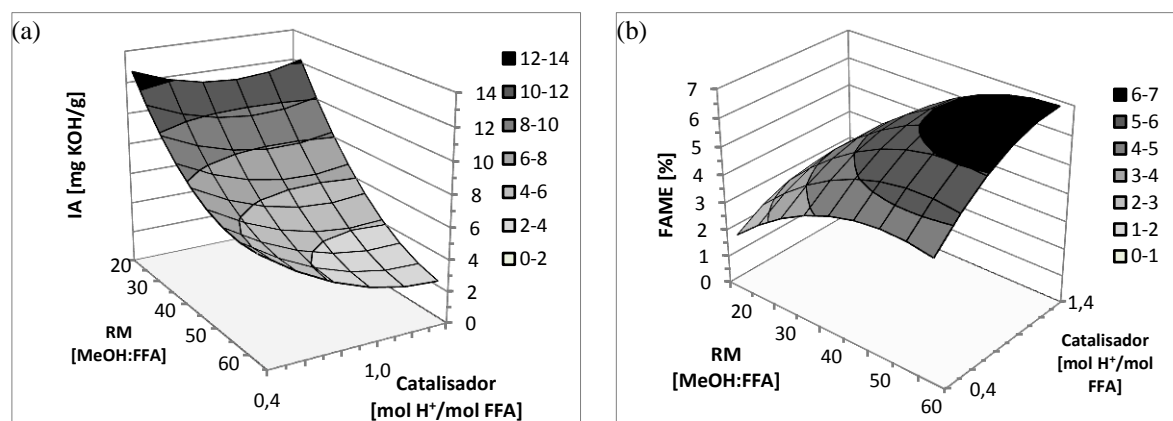


Figura 3.4 - Efeito da variação da quantidade de catalisador e da razão molar MeOH:FFA no índice de acidez (a) e na produção de ésteres metílicos (b) em reações de esterificação de GLA15 com A 15 (55°C; 200 rpm; t=14h).

Também Diaz-Felix *et al.* (2008) realizaram um estudo do efeito do teor de ácidos gordos livres e da razão molar no processo de esterificação de OAU com ácido sulfúrico, chegando à conclusão que elevados valores de teor de ácidos gordos livres e de razão molar, conduzem a uma maior percentagem de conversão, ou seja, maior de redução de índice de acidez. Concluíram também que matérias-primas com baixo teor de ácidos gordos livres necessitam de menores reduções de índice de acidez mas de razões molares mais elevadas, que em termos quantitativos se revelam relativamente reduzidos pois a o valor da razão molar é proporcional ao teor de ácidos gordos livres.

Pela análise dos resultados obtidos e através da determinação do máximo das equações que definem a dependência do IA e da formação de ésteres, foi possível definir as condições ótimas de razão molar e de quantidade de catalisador para a realização do processo de pré-tratamento por esterificação heterogênea da GLA15, a 55°C de temperatura e 200 rpm após 14h de reação (tabela 3.10). Contudo, e dado que havia algumas diferenças nos valores de RM e de quantidade de resina para ambos os casos, decidiu-se continuar o trabalho usando as condições do limite máximo do desenho composto central, que corresponde a valores intermédios entre os valores ótimos previstos: razão molar MeOH:FFA de 60:1 e 1,44 mol H⁺/mol FFA em resina.

Tabela 3.10– Pontos máximos determinados a partir das equações dos modelos de dependência da esterificação de GLA15 com a razão molar MeOH:FFA e a concentração de catalisador.

Modelo	Redução de IA	Formação de ésteres
RM MeOH:FFA	65,6:1	59,5:1
Resina (mol H ⁺ : mol FFA)	1,48	1,41
Valor previsto da variável	2,17 mg KOH/g	6,85%

3.2.3.2 Efeito do tempo de reação

Definidas as condições ótimas para a realização do processo de catálise ácida heterogênea da GLA15 com a A 15, realizou-se o estudo da influência do tempo para verificar qual o tempo de reação realmente necessário para atingir valores de IA inferiores a 2 mg de KOH/g. Este estudo permitiu não só acompanhar a evolução do índice de acidez e da produção de ésteres, mas também confirmar os resultados previstos no ajuste polinomial (tabela 3.10): com uma razão molar de 60:1 e uma concentração de resina de 1,4 mol H⁺/mol FFA esperar-se-ia obter um valor de IA de 2,30 mg KOH/g e um teor de ésteres formados de 6,84 % (m/m).

Na figura 3.5 está representada a variação do índice de acidez e da percentagem de ésteres formados ao longo do tempo por esterificação de GLA15 com A15. Verifica-se a redução do índice de acidez em ambas as fases ao longo do tempo e de igual forma e, em paralelo, o aumento da percentagem de ésteres convertidos, em concordância com a descida do índice de acidez do sistema.

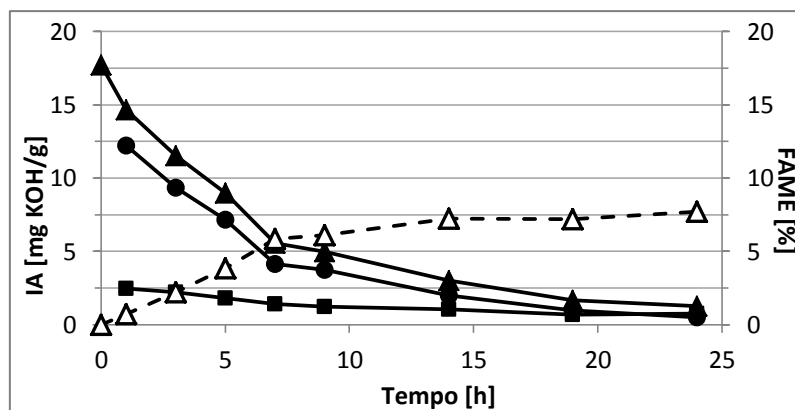


Figura 3.5 - Variação do índice de acidez (IA na fase orgânica (●), IA na fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (△)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GLA15 com A 15 ($RM_{MeOH:FFA}=60$; $Q_{resina}=1,4 \text{ mol H}^+/\text{mol FFA}$; $T=55^\circ\text{C}$; 200 rpm).

Os resultados obtidos não permitiram confirmar os valores previstos pelo modelo, uma vez que para 14h de reação foi obtido um índice de acidez de 3,02 mg KOH/g, superior em 30% ao valor esperado. Contudo, este resultado permite prosseguir para o processo de transesterificação dos glicéridos remanescentes pois o valor de IA na fase orgânica era 1,97 mg KOH/g.

Ainda assim, o ensaio com a duração de 24h, foi aquele que permitiu obter um índice de acidez na fase orgânica menor (0,48 mg KOH/g - redução de aproximadamente 93% em relação ao índice de acidez inicial) com uma conversão de 7,69% em ésteres, o que reduziria as perdas de rendimento no passo de transesterificação básica embora acrescentando custos pela aumento de duração do ensaio.

3.2.4 Aplicação do processo otimizado aos vários resíduos estudados

Após a definição das condições ótimas para o processo de esterificação heterogênea da GLA15, prosseguiu-se o trabalho aplicando as mesmas condições ao processamento das restantes matérias-primas (GSA5, GSA65 e OBA) para avaliar a sua eficiência em presença de diferentes teores de ácidos gordos livres.

O perfil temporal da esterificação da GSA5 (figura 3.6) mostra que o índice de acidez do sistema diminui e que a evolução do índice de acidez nas duas fases é similar, apesar de o índice de acidez na fase aquosa revelar ligeiras oscilações de valor que podem ser devidas aos valores demasiado baixos para serem detetados, tornando a análise muito mais suscetível a erros experimentais. Ao mesmo tempo, verifica-se que à medida que o índice de acidez do sistema diminui, a formação de ésteres aumenta, como seria de esperar.

O ensaio que apresentou melhores resultados foi o ensaio de 48h de duração, em que se obteve uma produção de ésteres de 2,83% com redução do índice de acidez na fase orgânica até 1,07 mg KOH/g, equivalente a uma redução de IA total de cerca de 70% em relação ao índice de acidez inicial. Estes resultados são bastante melhores do que os resultados obtidos no primeiro estudo temporal da GSA5 (secção 3.2.2), pois atingiu-se um valor de índice de acidez menor que 2 mg KOH/g, mostrando que estas condições são apropriadas para o pré-tratamento desta matéria-prima. No entanto, é de notar que no ensaio de 35h, cuja produção de ésteres foi de 2,01%, o índice de acidez da fase orgânica era de 1,76 mg KOH/g (redução de 53%), apresentando-se este como o tempo de reação mais adequado para posterior transesterificação básica.

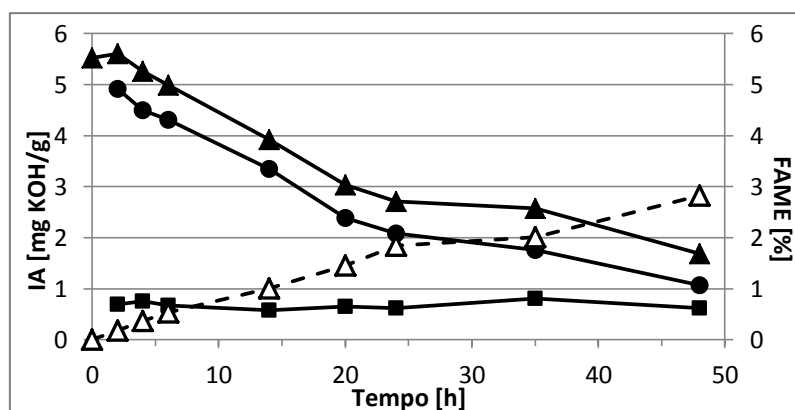


Figura 3.6 - Variação do índice de acidez do sistema (IA na fase orgânica (●), IA na fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (△)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GSA5 com A 15 ($RM_{MeOH:FFA} = 60$; $Q_{resina} = 1,4 \text{ mol H}^+/\text{mol FFA}$; $T=55^\circ\text{C}$; 200 rpm).

No caso da GSA65, cujo estudo está representado na figura 3.7, verifica-se que a descida do índice de acidez do sistema em ambas as fases e o aumento da percentagem de ésteres formados são graduais e concordantes, isto é, à medida que o índice de acidez diminui, aumenta a percentagem de ésteres produzidos. No entanto, no que diz respeito ao índice de acidez é possível verificar uma certa estagnação a partir das 24h de reação, sendo a diferença entre os ensaios de 24h e 48h pequena, com uma redução de 90,9% para o primeiro e de 91,3% para o segundo.

Quanto ao índice de acidez e formação de ésteres, os melhores resultados foram obtidos no ensaio de 48h, com um índice de acidez determinado na fase orgânica de 2,16 mg KOH/g e uma produção de 40,4% de teor de ésteres. Comparativamente com a GLA15 e a GSA5, estes valores são bastante mais elevados, estando relacionados com o elevado índice de acidez inicial desta matéria-prima (65,24 mg KOH/g; tabela 3.1). Ainda assim, nestas condições, o índice de acidez obtido no melhor ensaio não chegou a atingir os 2 mg KOH/g necessários para prosseguir para a transesterificação básica, embora se possa considerar que este processo se revelou um tratamento eficaz.

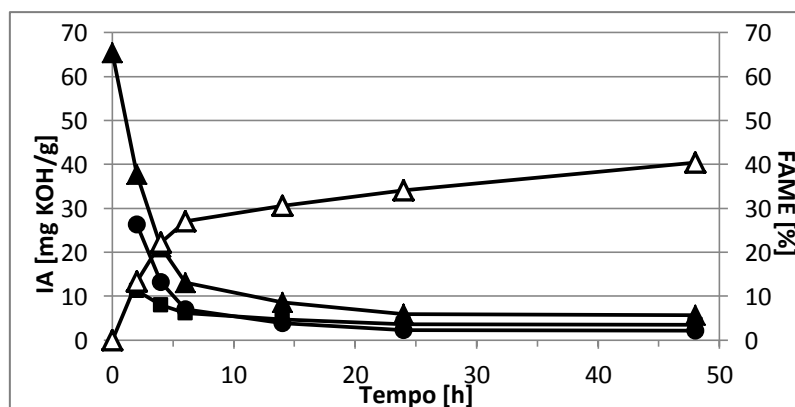


Figura 3.7 - Variação do índice de acidez do sistema (IA na fase orgânica (●), IA na fase aquosa (■) e IA total (▲)) e da produção de ésteres metílicos (FAME (△)) ao longo do tempo na reação de esterificação de GSA65 com A 15 ($RM_{MeOH:FFA} = 60$; $Q_{resina} = 1,4 \text{ mol H}^+/\text{mol FFA}$; $T = 55^\circ\text{C}$; 200 rpm).

Dada a elevada conversão em ésteres obtida no ensaio de 48h com a GSA65, e o teor elevado em impurezas desta gordura, foi realizada uma determinação dos teores em mono, di e triglicéridos nessa amostra para avaliar se ainda haveria matéria para reagir na gordura tratada com resina. Os resultados mostraram que faltaria ainda converter cerca de 20% de glicéridos em ésteres metílicos (0,83% (m/m) de mono-; 3,19% (m/m) de di-; 22,88% (m/m) de triglicéridos) tornando-se necessário continuar com um processo de transesterificação básica para obter a conversão total da matéria-prima.

Relativamente ao OBA, foram apenas realizados 3 ensaios de diferente duração, 14h, 19h e 24h, uma vez que este resíduo apresenta um índice de acidez muito próximo do da GLA15, sendo de esperar que

ensaios de menor duração não apresentassem muitas diferenças em relação aos da GLA15. No entanto, os resultados obtidos (figura 3.8) ficaram aquém do esperado, tanto em relação à redução de índice de acidez como à formação de ésteres, tendo-se verificado que para ambos os parâmetros os resultados obtidos foram bastante mais reduzidos comparativamente com os da GLA15.

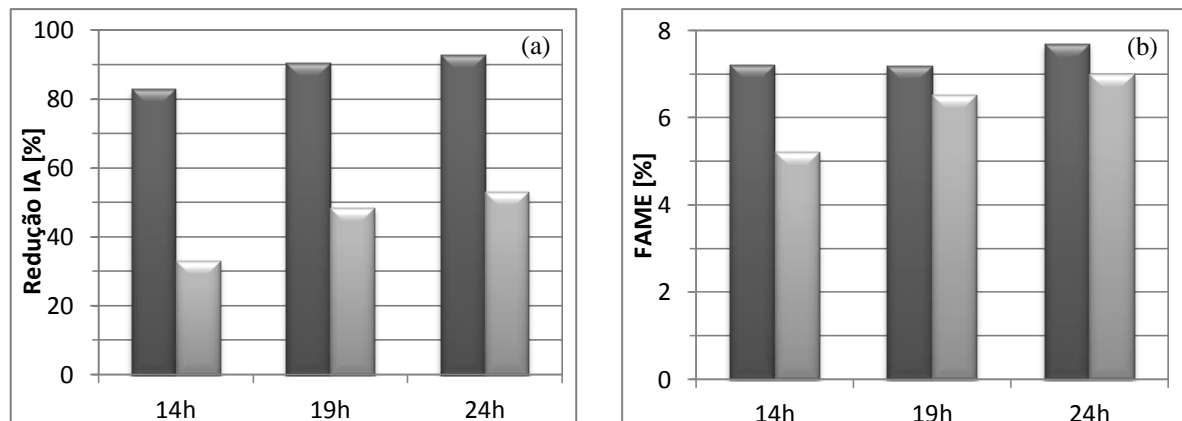


Figura 3.8 - Comparação da redução de índice de acidez (a) e da produção de ésteres metílicos (b) na reação de esterificação de GLA15 (■) e OBA (▒) com A 15, ao longo do tempo (RM_{MeOH:FFA} = 60; Q_{resina} = 1,4 mol H⁺/mol FFA; T=55°C; 200 rpm).

Verifica-se, no entanto, que a redução do índice de acidez aumentou ao longo do tempo, bem como a produção de ésteres. Desta forma, o ensaio que apresentou os melhores resultados foi o ensaio de 24h, com uma redução de aproximadamente 53% (equivalente a uma redução de 11,85 mg KOH/g) em relação ao índice de acidez inicial, valor distante dos 92% (equivalente a uma redução de 16,47 mg KOH/g) de redução conseguidos com a GLA15, e uma produção de ésteres de 7,01%, valor relativamente próximo do obtido com a GLA15 (7,69%). Assim, para 24h de reação foi obtido um índice de acidez na fase orgânica de 7,70 mg KOH/g, valor muito acima do limite máximo estipulado (2 mg KOH/g) para permitir um processo de transesterificação básica eficiente.

É importante referir que o índice de acidez inicial do OBA e da GLA15 utilizados nestes ensaios era já de 22,30 mg KOH/g e 17,71 mg KOH/g, respetivamente, o que leva a crer que nem sempre um índice de acidez inicial mais elevado leva a maiores reduções de índice de acidez, podendo esta situação estar relacionada com a composição da matéria-prima em si.

Aplicadas as condições ótimas da GLA15 nas restantes matérias-primas (GSA5, GSA65 e OBA), é possível concluir que as mesmas são válidas para o processo de pré-tratamento da GSA5 e da GSA65, o que não significa que não seja indicada a realização de um estudo paralelo dos parâmetros por um desenho composto central, permitindo uma otimização mais adequada para cada tipo de matéria-prima. Quanto ao OBA, é evidente que é indispensável a realização de uma otimização direcionada para este resíduo.

3.2.5 Reutilização da resina

A utilização de um catalisador sólido num sistema líquido (catálise heterogénea) pode ter a vantagem de uma fácil separação do catalisador para posterior reutilização. Por essa razão fez-se um pequeno estudo de reutilização da resina A 15 na reação de esterificação ácida da GLA15 para avaliar se manteria a sua elevada eficiência ao longo do tempo.

Assim, é possível verificar que ao longo dos vários processos de reutilização (figura 3.9), em ensaios com condições idênticas (condições ótimas para a GLA15), a eficácia da resina, tanto relativamente à redução de índice de acidez, quanto à formação de ésteres, foi diminuindo. Esta diminuição mostrou-se mais brusca do primeiro para o segundo ensaio, cuja percentagem de redução de índice de acidez passou de cerca de 91% para 78%, com uma redução da formação de ésteres de 7,49% para 6,31%. Nos restantes ensaios a redução foi menos acentuada, passando de 78% para 77% e depois para 71%

no que diz respeito à redução de índice de acidez, e de 6,31% para 6,01% e em seguida para 5,81% quanto à conversão em ésteres. Esta observação faz com que, na reutilização, deixe de ser possível considerar a esterificação ácida como um pré-tratamento eficiente para a redução de acidez de matérias-primas para a produção de biodiesel.

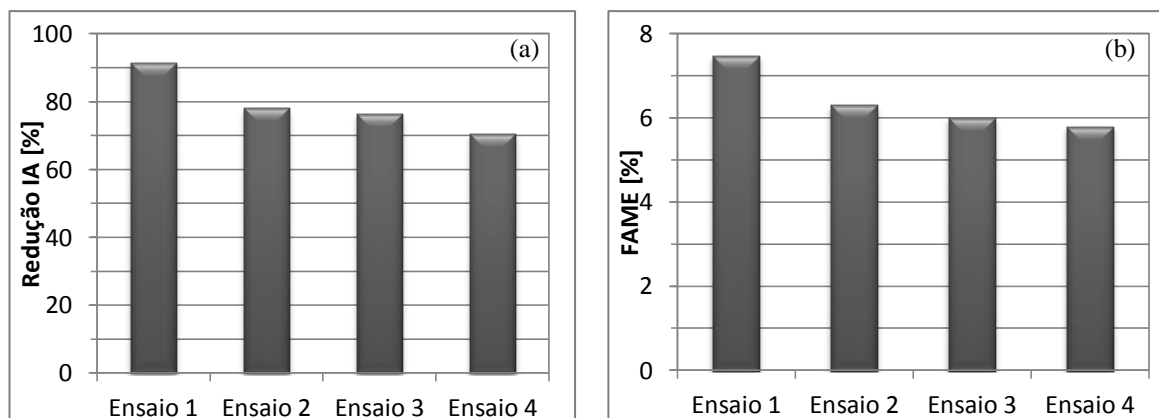


Figura 3.9 - Redução do índice de acidez (a) e produção de ésteres metílicos (b) ao longo dos ensaios de esterificação de GLA15 com reutilização de resina A 15 ($RM_{MeOH:FFA} = 60$; $Q_{resina} = 1,4$ mol H^+ /mol FFA; $t=24h$; $T=55^{\circ}C$; 200 rpm).

No que diz respeito à reutilização de catalisadores heterogêneos, nomeadamente Amberlyst 15 e Amberlyst BD 20, Park *et al.* (2010a) reportam resultados distintos aquando da reutilização (cinco ensaios) em esterificação de óleo de soja relativamente à esterificação de ácido oleico e gordura. Na esterificação do óleo de soja com ambas as resinas os resultados relativos à redução do teor de ácidos gordos livres melhoram após a primeira utilização, sendo este resultado mais significativo no caso da Amberlyst BD 20. Quanto ao ácido oleico e gordura, a utilização consecutiva da Amberlyst 15 revela-se em menores reduções do teor de ácidos gordos livres sucessivamente e com maior significância, quando comparado com a Amberlyst BD 20. No entanto, há outros estudos que revelam uma não alteração da atividade dos catalisadores em reutilização, como é o caso de quatro reutilizações de estearato de zinco em sílica gel (Zn/Si) na esterificação e transesterificação simultânea de óleo alimentar usado (Jacobson *et al.*, 2008).

A redução da atividade da A 15 nos ensaios experimentais realizados, pode estar relacionada com o facto de o processo de recuperação da resina utilizado ter sido apenas um passo de filtração em vácuo, sem qualquer lavagem ou secagem. Desta forma, os centros ativos da resina terão ficado com resíduos das fases orgânica e aquosa provenientes dos ensaios anteriores, não permitindo que a resina atuasse da mesma maneira, para além de que foi também perdida alguma resina ao longo dos vários processos de transferência para um novo ensaio. Como foi sempre utilizada a mesma massa de matéria-prima e de metanol, o facto de se ter utilizado menos catalisador, poderá também ter influenciado os resultados obtidos. Jacobson *et al.* (2008), por exemplo, não verificaram qualquer alteração da atividade catalítica de um catalisador de Zn/Si, provavelmente pelo facto de este ter sido inicialmente lavado com hexano, e depois com metanol e, por fim, seco a $80^{\circ}C$.

4. Conclusões e trabalho futuro

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da viabilidade de utilização de catalisadores heterogêneos no processo de pré-tratamento de resíduos glicéricos com elevado teor de ácidos gordos livres (FFA) para produção de biodiesel. Foram recolhidos diferentes resíduos glicéricos, três gorduras animais de diferentes proveniências (GLA15, GSA5, GSA65) e um óleo vegetal (OBA), e escolhidas como catalisadores a testar, cinco resinas de troca iónica (A 15, A 36, A 70, A BD 20 e D).

Os resíduos foram caracterizados quanto ao teor de humidade e matérias voláteis (0,04 a 0,59% (m/m)), índice de acidez (5,16 a 65,24 mg KOH/g), índice de saponificação (172 a 183 mg KOH/g) e perfil de ácidos gordos, tendo-se verificado que com o decorrer do tempo os resíduos sofriam variação do índice de acidez. As resinas foram caracterizadas quanto ao teor de humidade e matérias voláteis (21,31 a 73,76% (m/m)) e ao índice de acidez (61,16 a 218,97 mg KOH/g).

Com o objetivo de identificar qual a resina mais adequada para a redução do índice de acidez dos resíduos, foram realizados cinco ensaios (23h, 55°C, 200 rpm, $RM_{MeOH:FFA} = 40$, $Q_{resina} = 0,56 \text{ mol H}^+/\text{mol FFA}$) para cada matéria-prima, variando o catalisador utilizado. Para cada ensaio foi avaliado o índice de acidez total final e o teor de ésteres metílicos produzidos, tendo-se verificado que, de um modo geral, todas as resinas se mostraram mais eficazes quanto maior o índice de acidez da matéria-prima, sendo a A 15, a resina que permitiu obter os melhores resultados.

O estudo do comportamento da resina ao longo do tempo para duas das matérias-primas, GLA15 e GSA5, revelou que, apesar de as condições de ensaio serem iguais para ambos os casos, a GSA5 apresentava piores resultados do que a GLA15, sugerindo que quanto mais baixo o índice de acidez da matéria-prima, menor o efeito da resina. Apesar de a GLA15 ter demonstrado melhores resultados no estudo da esterificação ao longo do tempo, verificou-se que, nas condições aplicadas e mesmo com 48h de reação, não era possível atingir níveis de redução de índice de acidez que permitissem a posterior realização de um processo de transesterificação básica dos glicéridos existentes na matéria-prima. Assim, foi realizado um estudo de otimização do processo de esterificação através do delineamento de um desenho composto central (3h e 14h, 55°C e 200 rpm), onde se fizeram variar dois parâmetros, as quantidades de álcool (RM de 20:1 a 60:1) e de catalisador (0,43 a 1,44 mol $H^+/\text{mol FFA}$). Realizados os ensaios verificou-se que as quantidades mais apropriadas seriam uma razão molar $MeOH:FFA$ de 60:1 e uma concentração de resina de 1,4 mol $H^+/\text{mol FFA}$, para 14h de reação.

Contudo, 14h de reação de esterificação heterogênea da GLA15 com A 15 não se revelaram suficientes para reduzir o índice de acidez para valores inferiores a 2 mg KOH/g, pelo que se prosseguiu para o estudo da influência do tempo, que permitiu também a confirmação dos resultados previstos pelo CCD. O ensaio de 24h com razão molar $MeOH:FFA$ de 60:1 e concentração de resina de 1,4 mol $H^+/\text{mol FFA}$ apresentou o melhor resultado de redução de índice de acidez.

Aplicando as condições ótimas obtidas com GLA15 aos restantes resíduos determinou-se que, o tempo de reação deve ser 35h, para a GSA5, 48h para a GSA65 e 24h para o OBA. Para as duas gorduras sólidas atingem-se valores adequados para prosseguir a produção de biodiesel por transesterificação básica mas para o OBA, apesar do seu IA ser similar ao da GLA15, não foi possível atingir valores tão baixos em 24h ($IA_{24h} = 7,7 \text{ mgKOH/g}$).

A reutilização da resina A 15, sem qualquer tipo de lavagem, para a esterificação de GLA15 nas condições ótimas de operação mostrou ser pouco viável uma vez que a eficácia da mesma diminuiu consideravelmente nos ensaios de reutilização.

Este trabalho espelha apenas uma parte do que pode ser estudado com gorduras animais residuais e catalisadores heterogêneos, pelo que será interessante ainda explorar outros catalisadores. Alguns autores (Park *et al.*, 2010a e b) indicam também que a presença de água na resina poderá ser um fator negativo pelo que seria de avaliar o efeito de um pré-tratamento de secagem às várias resinas já estudadas.

Em paralelo, poderia ser feito um estudo mais aprofundado da possibilidade de reutilização da resina, testando métodos de limpeza e métodos de separação que permitissem remover contaminações residuais antes da utilização num novo ensaio, uma vez que esta é uma das grandes vantagens que os

catalisadores heterogêneos apresentam face aos catalisadores homogêneos mais comumente utilizados.

Finalmente dever-se-ia realizar o processo global de produção de biodiesel, realizando a esterificação, nas condições ótimas, seguida de transesterificação básica nas condições habitualmente usadas (1% de NaOH) ou até testando catalisadores básicos heterogêneos como o óxido de cálcio, e avaliando a qualidade final do biodiesel obtido.

5. Referências

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R., Najafi, G., 2012. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Convers. Manag.* 63, 138–148. doi:10.1016/j.enconman.2012.02.027
- Ahmad, A.L., Yasin, N.H.M., Derek, C.J.C., Lim, J.K., 2011. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 584–593. doi:10.1016/j.rser.2010.09.018
- Alptekin, E., Canakci, M., 2011. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. *Fuel* 90, 2630–2638. doi:10.1016/j.fuel.2011.03.042
- Atabani, A.E., Silitonga, A.S., Badruddin, I.A., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Mekhilef, S., 2012. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 2070–2093. doi:10.1016/j.rser.2012.01.003
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Aziz, A.A., 2010. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 1999–2008. doi:10.1016/j.rser.2010.03.020
- Bellaver, C., Zanotto, D.L., 2004. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal, in: *Conferência APINCO*. 1–14.
- Borges, M.E., Díaz, L., 2012. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 2839–2849. doi:10.1016/j.rser.2012.01.071
- Bozbas, K., 2008. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12, 542–552. doi:10.1016/j.rser.2005.06.001
- BP, 2013. BP Energy Outlook 2030.
- Canakci, M., Sanli, H., 2008. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol* 35, 431–441. doi:10.1007/s10295-008-0337-6
- Carvalho, G., 2008. *Estratégia Europeia para a Energia e Alterações Climáticas*.
- Chouhan, A.P.S., Sarma, A.K., 2011. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 4378–4399. doi:10.1016/j.rser.2011.07.112
- Coutinho, F.M.B., Cunha, L. da, Gomes, A.S., 2004. Suportes Poliméricos para Catalisadores Sulfônicos: Síntese e Caracterização. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 14, 31–37.
- Coutinho, F.M.B., Rezende, S.M., 2001. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 11, 222–233.
- Demirbas, A., 2007. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 35, 4661–4670. doi:10.1016/j.enpol.2007.04.003
- Demirbas, A., 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers. Manag.* 50, 14–34. doi:10.1016/j.enconman.2008.09.001
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Díaz, J.D.M., Polo, M.S., Utrilla, J.R., 2012. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. *Fuel* 94, 418–425. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.069
- Diaz-Felix, W., Riley, M.R., Zimmt, W., Kazz, M., 2009. Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters. *Biomass and Bioenergy* 33, 558–563. doi:10.1016/j.biombioe.2008.09.009
- Drapcho, C.M., Nhuan, N.P., Walker, T.H., 2008. *Biofuels Engineering Process Technology*.
- Encinar, J.M., Sánchez, N., Martínez, G., García, L., 2011. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresour. Technol.* 102, 10907–14. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.068

- Escobar, J.C., Lora, E.S., Venturini, O.J., Yáñez, E.E., Castillo, E.F., Almazan, O., 2009. Biofuels: Environment, technology and food security. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 1275–1287. doi:10.1016/j.rser.2008.08.014
- Firestone, D. (1990) Oils and Fats. in *Official Methods of Analysis of the association of Official Analytical Chemists*. 951-986.
- Gan, S., Ng, H.K., Chan, P.H., Leong, F.L., 2012. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. *Fuel Process. Technol.* 102, 67–72. doi:10.1016/j.fuproc.2012.04.038
- Ghadge, S.V., Raheman, H., 2006. Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. *Bioresour. Technol.* 97, 379–84. doi:10.1016/j.biortech.2005.03.014
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N., 2009. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Appl. Catal. A Gen.* 363, 1–10. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.021
- Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L.C., Dalai, A.K., 2008. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Catal. B Environ.* 85, 86–91. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.005
- Janaun, J., Ellis, N., 2010. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 1312–1320. doi:10.1016/j.rser.2009.12.011
- Jeřábek, K., 2013. Ion Exchanger Catalysts. *Kem. Ind.* 62, 171–176.
- Karmakar, A., Karmakar, S., Mukherjee, S., 2010. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 101, 7201–10. doi:10.1016/j.biortech.2010.04.079
- Kouzu, M., Nakagaito, A., Hidaka, J., 2011. Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin. *Appl. Catal. A Gen.* 405, 36–44. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.026
- Kumar, N., Varun, Chauhan, S.R., 2013. Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 633–658. doi:10.1016/j.rser.2013.01.006
- Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R., 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnol. Adv.* 28, 500–18. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002
- Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H., 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy* 87, 1083–1095. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006
- Ma, F., Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production : a review. *Bioresour. Technol.* 70, 1–15.
- Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento, 2010. Decreto-Lei no 117/2010.
- Misra, R.D., Murthy, M.S., 2010. Straight vegetable oils usage in a compression ignition engine - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 3005–3013. doi:10.1016/j.rser.2010.06.010
- Montefrio, M.J., Xinwen, T., Obbard, J.P., 2010. Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production. *Appl. Energy* 87, 3155–3161. doi:10.1016/j.apenergy.2010.04.011
- Neidleman, S.L., 1987. Effects of temperature on lipid unsaturation. *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* 245–268.
- Norma europeia EN ISO 5509 (Abril 2000); Préparation des esters méthyliques de acides gras – Corps gras d’origines animale et végétale. AFNOR. pp 25.
- Norma europeia NF EN 14103 (Julho 2003); Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. AFNOR, pp 11.

- Norme française NF T 60-704 (Março 1997); Détermination de la teneur en glycérol libre et total, mono-, di- et triglycérides – Esters méthyliques d’huiles végétales. AFNOR. pp 12.
- Norma internacional ISO 661 (Maio 2003); Animal and vegetable fats and oils – Preparation of test sample. AFNOR. pp2.
- Norma portuguesa NP-903 (1972); Determinação do índice de acidez e da acidez em gorduras e óleos comestíveis. Portaria nº 288/72 de 22/05/1972, pp3.
- Norma portuguesa NP EN ISO 5508 (1996); Análise por cromatografia em fase gasosa de ésteres metílicos de ácidos gordos em óleos e gorduras de origem animal e vegetal. Portaria nº 203/96 de 5/12/1996, pp 14.
- Ouachab, N., Tsoutsos, T., 2012. Study of the acid pretreatment and biodiesel production from olive pomace oil. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 1175–1181. doi:10.1002/jctb.3940
- Özbay, N., Oktar, N., Tapan, N.A., 2008. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel* 87, 1789–1798. doi:10.1016/j.fuel.2007.12.010
- Park, J.-Y., Kim, D.-K., Lee, J.-S., 2010a. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.* 101 Suppl, S62–5. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.035
- Park, J.-Y., Wang, Z.-M., Kim, D.-K., Lee, J.-S., 2010b. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renew. Energy* 35, 614–618. doi:10.1016/j.renene.2009.08.007
- Parlamento Europeu e do Conselho, 2003. DIRECTIVA 2003/30/CE, Jornal Oficial da União Europeia.
- Parlamento Europeu e do Conselho, 2009a. DIRECTIVA 2009/28/CE, Jornal Oficial da União Europeia.
- Parlamento Europeu e do Conselho, 2009b. REGULAMENTO (CE) n.o 1069/2009.
- Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., Pereira, P.A. de P., Andrade, J.B. de, 2005. Biodiesel : An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.* 16, 1313–1330.
- Reis, S.C.M. dos, Lachter, E.R., Nascimento, R.S. V, Jr, J.A.R., Reid, M.G., 2005. Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Methanol over Ion-Exchange Resins. *JAOCs* 82.
- Rezende, S.M. De, Soares, B.G., Coutinho, F.M.B., Mano, E., Reis, S.C.M. dos, Reid, M.G., Lachter, E.R., Nascimento, R.S. V, 2005. Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 15, 186–192.
- Sharma, Y.C., Singh, B., 2008. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel* 87, 1740–1742. doi:10.1016/j.fuel.2007.08.001
- Sharma, Y.C., Singh, B., 2009. Development of biodiesel: Current scenario. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 1646–1651. doi:10.1016/j.rser.2008.08.009
- Sharma, Y.C., Singh, B., Upadhyay, S.N., 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* 87, 2355–2373. doi:10.1016/j.fuel.2008.01.014
- Singh, S.P., Singh, D., 2010. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 200–216. doi:10.1016/j.rser.2009.07.017
- Torres, P.M.F., 2011. Utilização de Resíduos do Sector Avícola para a Produção de Biodiesel.
- Veljković, V.B., Lakićević, S.H., Stamenković, O.S., Todorović, Z.B., Lazić, M.L., 2006. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel* 85, 2671–2675. doi:10.1016/j.fuel.2006.04.015
- Vinot, S., Coussy, P., 2008. Greenhouse gas emissions and the transport sector.

- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Zhang, Z., 2007. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Convers. Manag.* 48, 184–188. doi:10.1016/j.enconman.2006.04.016
- Xue, J., Grift, T.E., Hansen, A.C., 2011. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 1098–1116. doi:10.1016/j.rser.2010.11.016
- Yoshida, H., Kondo, I., Kajimoto, G., 1992. Participation of free fatty acids in the oxidation of purified soybean oil during microwave heating. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 1136–1140. doi:10.1007/BF02541050
- Zah, R., Ruddy, T.F., 2009. International trade in biofuels: an introduction to the special issue. *J. Clean. Prod.* 17, S1–S3. doi:10.1016/j.jclepro.2009.05.005
- Site sobre Amberlyst 15 wet, <http://www.amberlyst.com/literature/a4/15wet.pdf>, consultado em Novembro 2013
- Site sobre Amberlyst 36 wet, <http://www.amberlyst.com/literature/a4/36wet.pdf>, consultado em Novembro 2013
- Site sobre Amberlyst 70, <http://www.amberlyst.com/literature/a4/70.pdf>, consultado em Novembro 2013
- Site sobre Amberlyst BD 20, <http://www.amberlyst.com/amberlystBD20.htm>, consultado em Novembro 2013a
- <http://www.amberlyst.com/sac.htm>, consultado em Novembro 2013
- http://www.dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php, consultado em Abril 2014
- Site Dow sobre Amberlyst 70, http://www.dowwaterandprocess.com/en/products/a/amberlyst_70
- Site sobre Amberlyst BD 20, http://www.dowwaterandprocess.com/en/products/a/amberlyst_bd20, consultado em Novembro 2013b
- Site da EIA, <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=1&cid=regions&syid=2011&eyid=2011&unit=TBDP>, consultado em Abril 2014
- Site ETSA, <http://www.etsa.pt/>, Empresa de Transformação de Subprodutos Animais, consultado em Novembro 2013

Anexo I – Reagentes químicos

Tabela I. 1 - Lista de reagentes químicos utilizados no trabalho experimental (BF₃ – Preparação de ésteres metílicos de ácidos gordos; E – Ensaio; FAME – Determinação de ésteres metílicos de ácidos gordos; IA – Determinação do índice de acidez; IS – Determinação do índice de saponificação; MDT – Determinação do teor de glicéridos).

Nome	Fórmula	Peso Molecular [g/mol]	Pureza [%]	Marca	Método
1,2,3-tricaproilglicerol	-	-	-	-	MDT
Ácido clorídrico 0,1 N	HCl	36,46	-	Fluka	IA
Ácido clorídrico 0,5 N	HCl	36,46	-	Fluka	IS
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	99,5 – 100,5	Absolve	BF ₃
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	99,9	Scharlau	IA, IS
Éter etílico	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74,12	99,5	Absolve	IA
Heptadecanoato de metilo	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,53	99,5	Sigma-Aldrich	FAME
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	86	Absolve	IA, IS
Hidróxido de sódio	NaOH	40	98	Absolve	BF ₃
Iso-octano	C ₈ H ₁₈	114,23	99,5	Panreac	BF ₃
Metanol	CH ₃ OH	32,04	99,8	Fluka	BF ₃ , E
MSTFA	C ₆ H ₁₂ F ₃ NOSi	199,25	-	Sigma-Aldrich	MDT
n-Heptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	100,2	99	Carlo Erba Reagents	FAME, MDT
Óxido de cálcio	CaO	56,08	-	Sigma-Aldrich	IS
Piridina	C ₅ H ₅ N	79,101	-	Merck	MDT
Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v)	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318,33	-	Panreac	IA, IS
Solução metanólica de trifluoreto de boro	C ₂ H ₈ BF ₃ O ₂	131,89	13 - 15	Riedel-de Haën	BF ₃
Sulfato de sódio anidro comercial	Na ₂ SO ₄	142,04	96	M&B (aker)	BF ₃